JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 68.

LEIPZIG, 1903.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des achtundsechzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(30. Juni 1903.)

Seite

O. Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (Achte Mitteilung) . . 1

Alb. Edinger und J. C. Ritsema: Zur Kenntnis des Thioakridons und des Selenakridons 72

H. Decker und A. Stavrolopoulos: Über Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile 100

Alwin Mittasch: Notiz über eine mögliche Darstellungsweise organischer Schwefelverbindungen 103

Drittes Heft.

(15. Juli 1903.)

J. Kondakow und J. Schindelmeiser: Über einige Fenchylderivate 105

L. Zeschko: Neue chemische Theorie 120

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

20. R. Stollé: Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen 130

Seite

A. Kötz: Über die Fähigkeit der ω-ω-Paraffintetrakarbonsäureester zur Ringschließung 149
Berichtigungen 152

Viertes Heft.

(8. August 1903.)

A. Kötz und P. Spiess: Über die Bildung pentakarbocyklischer Verbindungen 153
A. Kötz und G. Stalmann: Zur Kenntnis trikarbocyklischer Verbindungen 156
A. Kötz: Die Spaltungserscheinungen in der Trimethylen- oder Cyklopropangruppe 174
O. Hesse: Zur Kenntnis der Opiumbasen 190
K. Brand: Bemerkung zu meiner Veröffentlichung „Über die Einwirkung von Alkali und Alkoholen auf o-Chlornitrobenzol“ 208

Fünftes und sechstes Heft.

(4. September 1903.)

G. Gustavson: Über die bei Synthesen fermentartig wirkenden Verbindungen des Aluminiumchlorids 209
Heinrich Walbaum: Das ätherische Öl der Akazienblüten 235
Fritz Reitzenstein: Die Einwirkungsprodukte von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol auf verschiedene Basen 251
Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.
LXI. Ernst von Meyer: Zur Kenntnis der Paratoluolsulfinsäure. (2. Abhandlung) 263
1. A. Heiduschka: Über p-Thiotolylanilin . . . 265
2. E. Meyer: Über p-Thiotolyl-o-toluidin 279
3. E. Meyer: Über das p-Thiotolyl-m-toluidin . . 289
J. Kondakow: Zur Chemie des Phellandrens 294

Siebentes Heft.

(28. September 1903.)

J. Tröger und W. Hille: Über die Darstellung eines neuen, sehr empfindlichen Indikators aus m-Toluidin . . . 297

Seite

J. Tröger und W. Hille: Über das Allyl-α-m-xylylsulfon . 309

J. Tröger und W. Meine: Über aromatische Disulfinsäuren 313

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXII. A. Lottermoser: Über kolloïdale Halogensilber

Berichtigung von Hinsberg 344

Achtes Heft.

(8. Oktober 1903.)

B. Flürscheim: Über β-Diäthylaminopropionsäureester. (1. Mitteilung) 345

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXIII. A. Lottermoser: Über kolloïdales Silber . . 357

E. Mohr: Zur Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms 369

Neuntes Heft.

(12. November 1903.)

J. Marek: Über den Milchsaft von *Asclepias syriaca L.* Erste Mitteilung 385

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

21. Stollé: Über die Uberführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. II. Abhandlung: Dihydrofuro(bb$_1$)diazole 417

Heinrich Walbaum: Berichtigung 424

Zehntes Heft.

(27. November 1903.)

A. Christensen: Über Bromderivate von Chinaalkaloïden und über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen 425

J. Marek: Über den Milchsaft von *Asclepias syriaca L.* (Schluß) 449

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

22. R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinderi-

Seite
vaten in heterocyklische Verbindungen. III. Abhandlung: Dihydrotetrazine 464
23. IV. Abhandlung: Osotetrazine 469
J. Kondakow und J. Schindelmeiser: Berichtigung . . 472

Elftes und zwölftes Heft.

(21. Dezember 1903.)

Eug. Bamberger und M. Czerkis: Über das Verhalten der drei Aminophenole gegen das Carosche Reagens . . 473
Eug. Bamberger und M. Czerkis: Oxydation von Meta- und Paranitrophenol mit Sulfomonopersäure 480
Eug. Bamberger und M. Czerkis: Oxydation des Phenols mit Sulfomonopersäure 486
Arthur Michael: Valenzhypothesen und der Verlauf chemischer Vorgänge 487
Arthur Michael und Virgil L. Leighton: Über die Konstitution des Phenylcinnamenylakrylsäuredibromids. (Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von Tufts College) 521
J. Kondakow: Berichtigung 535
Berichtigungen zu Band 68 536
Register 537

Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;

von

O. Hesse.

(Achte Mitteilung.)

Im Anschluß an meine frühere Mitteilung über Flechten und deren charakteristischen Bestandteile [1]) teile ich das Folgende mit.

Usnea longissima Ach.

Diese bisweilen in mehreren Meter langen Exemplaren auftretende Usnee wurde von mir schon vor längerer Zeit [2]) untersucht und darin neben (d-)Usninsäure Barbatinsäure gefunden. Später untersuchte Zopf [3]) die gleiche Flechte mit demselben Resultate, bezeichnete aber das Vorkommen der Barbatinsäure in dieser Flechte als neu. Da Zopf [4]) in seiner neuesten Mitteilung über diese Flechte angibt, daß das Vorkommen der Barbatinsäure in dieser Usnee erst durch ihn sicher nachgewiesen sei, so sehe ich mich damit veranlaßt, diese Behauptung hiermit zurückzuweisen. Ich bemerke noch, daß die Abscheidung der Barbatinsäure aus der ätherischen Lösung damals mittels Kaliumbikarbonat bewerkstelligt wurde, ein Verfahren, das ich auch jetzt noch befolge. Dabei bildet sich das kristallisierte barbatinsaure Kalium, das im Überschuß von Kaliumbikarbonat nahezu un-

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 537.
[2]) Ber. 30, 358.
[3]) Ann. Chem. 297, 293, 311.
[4]) Das. 324, 59.

löslich ist. Nebenbei scheidet sich aber etwas usninsaures Kalium mit ab. Stellt man dann aus dem Kaliumsalze die Säure mit Salzsäure und Äther dar und behandelt dieselbe noch mit heißem Benzol, so wird daraus der Rückhalt von d-Usninsäure unschwer beseitigt. Das Kaliumsalz der Barbatinsäure eignet sich übrigens weit besser zur Abscheidung der fraglichen Säure von anderen Flechtenstoffen und ebenso zur Charakterisierung derselben als das von Zopf empfohlene barbatinsaure Natrium, das zudem, völlig rein, eine andere Form hat, als die, welche Zopf dafür als charakteristisch bezeichnet, wie weiter unten gezeigt wird.

Usnea plicata (L.). Ach.

Bezüglich dieser auf einer javanischen Chinarinde in reichlicher Menge angetroffenen Flechte beliebt Zopf[1]) Zweifel über die Art derselben auszusprechen. Dem gegenüber habe ich hervorzuheben, daß diese Zweifel absolut gegenstandslos sind.

Usnea ceratina. Ach.

Diese von Rabenhorst als eine besondere Varietät der *Usnea barbata* angesprochene Flechte wurde von mir vor etwa 20 Jahren in der Nähe des Titisees (Schwarzwald) gesammelt, jedoch war nicht ausgeschlossen, daß das fragliche Material noch kleine Mengen der *Usnea barbata γ) dasypoga* enthielt, mit welcher sie dort vorkommt, obgleich ich eifrigst bemüht war, diese letztere Flechte von der bezüglichen Untersuchung fernzuhalten. Diese *U. ceratina* ergab bekanntlich als Bestandteile d-Usninsäure, Barbatinsäure und Barbatin. Ob noch andere Substanzen, z. B. Usnarsäure, vorhanden waren, wurde damals nicht ermittelt. Die bei der Extraktion der Flechte erhaltene Ätherlösung war grünlichgelb gefärbt, keineswegs braunrot, welche letztere Färbung Zopf[2]) für diese Flechte als charakteristisch bezeichnet.

Dagegen gab die *Usnea ceratina* von javanischen Chinarinden mit Äther allerdings eine braunrote Lösung. Diese Färbung kann jedoch deshalb nicht als eigentümlich für diese Flechte angesehen werden, da sämtliche Usneaarten, welche

[1]) Ann. Chem. **324**, 61. [2]) Das. **324**, 68.

diese Flechte auf den fraglichen Chinarinden begleiteten, die gleiche braunrote Lösung mit Äther gaben. Die Färbung rührt von einem Zersetzungsprodukt einer Säure, wahrscheinlich Usnarsäure her; fehlt diese Säure, so zeigt die *Usnea ceratina* dann auch nicht fragliche Färbung der Ätherlösung. Diese Färbung tritt auch bisweilen bei den verschiedensten Usneen im Herbar ein, ganz besonders bei denen aus Java.

Übrigens enthielt die fragliche Flechte von Java außer d-Usninsäure noch Usnarsäure, Parellsäure und Ceratin, während Barbatinsäure und Barbatin, die in der Flechte vom Titisee angetroffen wurden, hier fehlten.

Usnea barbata (L.). Fr.

Diese Spezies wurde von Rabenhorst in die Unterarten *U. campestris* und *U. alpestris* abgeteilt und jede wieder in mehrere Formen. Gegenwärtig wird aber diese Art in drei Unterarten getrennt, nämlich in *florida*, *hirta* und *dasypoga*.

Im chemischer Beziehung erweisen sich aber diese drei Formen im hohen Grade unbeständig, wie sich aus Früherem und dem Folgenden ergibt.

a) *Usnea barbata var. florida* (L.). Fr.

= *Usnea florida*. Hoffm. = *Usnea florida b. comosa* Smrft.

In dieser von bolivianischen Chinarinden stammenden Flechte fand ich eine an Usninsäure erinnernde, aber davon verschieden zusammengesetzte Säure, welche ich Karbousninsäure[1]) nannte und die ich dann auch später in fraglicher Flechte von gleicher Herkunft, und zwar neben Usninsäure und Usnetinsäure glaubte gefunden zu haben.[2]) Indes ergab die gleiche Flechte von Traunstein[3]) nur Usninsäure und Barbatinsäure, dieselbe Flechte im südlichen Schwarzwald gesammelt d-Usninsäure, Usnarsäure und Alectorsäure[4]), die von javanischen Chinarinden dagegen d-Usninsäure, Usnarsäure, Parellsäure und Usnarin.[5])

---

[1]) Ann. Chem. 137, 241.
[2]) Ber. 10, 1324.
[3]) Dies. Journ. [2] 57, 240. [4]) Das. 62, 437.
[5]) Das. 65, 538.

Die zu jetziger Untersuchung dienende Flechte stammt von bolivianischen China-(Calisaya-)Rinden, und war damit die Hoffnung gegeben, die seit mehr als 20 Jahren vergeblich gesuchte Karbousninsäure wieder zu erhalten.

Die Extraktion dieser Flechte, in der früher bezeichneten Weise vorgenommen, ergab eine in Äther schwer lösliche Abscheidung (A). Durch Behandlung der davon getrennten Ätherlösung mit wäßriger Kaliumbikarbonatlösung wurden Säuren (B) abgeschieden und es hinterblieb dann bei der Destillation des Äthers ein kristallinischer Rückstand (C). Letzterer wurde nach dem Abspülen mit etwas Eisessig aus kochendem Eisessig umkristallisiert; es wurden Kristalle erhalten, welche unter dem Mikroskop keine Beimengung erkennen ließen, bei 195°—196° schmolzen und bei der Analyse Resultate lieferten, die zu der für die Karbousninsäure vorgeschlagenen Formel $C_{19}H_{16}O_8$ befriedigend stimmten.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_8$:	Gefunden:
C	61,27	61,63 %
H	4,33	4,22 „ .

Die Kristalle wurden nun im Kölbchen mit Kaliummonokarbonat und etwas Wasser erwärmt, das sich beim Erkalten abscheidende Kaliumsalz mit Essigsäure erhitzt und die so erhaltene Säure nochmals aus heißem Eisessig umkristallisiert. Es wurden in solcher Weise schwefelgelbe Nadeln erhalten, welche bei 196° schmolzen und bei der Analyse folgendes Resultat ergaben:

0,215 g lieferten 0,4945 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.

Dieses Resultat führt aber zur Formel der Usninsäure.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,76	62,72 %
H	4,68	4,82 „ .

Auch in optischer Beziehung erwies sich die Säure mit Usninsäure, und zwar mit d-Usninsäure übereinstimmend, indem sich bei $c = 2$ und $t = 15°$ in Chloroform $[\alpha]_D = +490{,}2°$ ergab.

Die Mutterlauge vom Kaliumsalz gab ferner auf Zusatz von Salzsäure und Äther an letzteren eine Säure ab, welche sich aus Äther in gelblichen, derben Kristallen abschied, die

indes noch mit kleinen Mengen Usninsäure gemengt waren, von denen sie nicht vollständig getrennt werden konnten. Diese Substanz ist ohne Zweifel die Ursache davon gewesen, daß die unmittelbar aus fraglicher Flechte erhaltene Usninsäure procentualiter nicht ganz mit der Säure von der Formel $C_{18}H_{16}O_7$ übereinstimmte. Übrigens käme noch außer $C_{19}H_{16}O_8$ die Formel $C_{17}H_{14}O_7$ in Betracht, die aber nach dem eben Mitgeteilten gegenstandslos ist.

Hinsichtlich der Usninsäure möchte ich hier nur noch Einiges anfügen, zu welchem mich die bezüglichen Mitteilungen von Widman[1]) und Smits[2]) veranlassen.

So führt Widman an, daß ich in betreff der Werte der spezifischen Drehung der Usninsäure, die Widman für die d- und auch für die l-Säure angab, übersehen hätte, daß diese Werte sich auf eine 1 cm-Schicht bezogen und daß ich deshalb ganz ungerechtfertigt diese Werte für „unrichtig" erklärte. Dies ist indes nicht zutreffend; denn mir ist es durchaus nicht entgangen, daß Widman diese Werte auf nur 10 mm (anstatt auf 100 mm) Länge bezog, und brachte ich diese Beobachtung auch sofort nach dem Erscheinen der betreffenden Abhandlung durch eine Mitteilung an die Redaktion der Annalen zum Ausdruck, die mir aber etwa 2 Monate später von derselben mit dem Bemerken zurückgestellt wurde, ich möchte mich deshalb mit Widman ins Benehmen setzen. Letzteres ist allerdings aus Gründen, die ich hier übergehe, nicht geschehen. Übrigens muß ich nochmals erklären, daß sämtliche Werte, welche damals Widman für $[\alpha]$ gab, falsch sind, da der Begriff $[\alpha]$ für Lösungen sich nur auf die Länge von 100 mm und auf nichts anderes bezieht.

Was ferner den Schmelzpunkt der Usninsäure, und zwar den der d-Usninsäure betrifft, so habe ich auch in der Zwischenzeit niemals den Schmelzpunkt von 203° für diese Säure beobachtet, den Widman gefunden haben will, sondern den von 195°—197°, in der Regel 196°. Ich freue mich, daß Smits, dem anscheinend meine bezüglichen Mitteilungen unbekannt

[1]) Ann. Chem. 324, 148.
[2]) Das. 325, 339.

geblieben sind, den gleichen Schmelzpunkt beobachtete. Derselbe sagt nämlich, daß die sichtbare Schmelzung der aktiven Usninsäure bei 196° eintrat (also nicht erst bei 203°). Allein Smits übersieht dabei die von mir früher angegebene Tatsache, daß die d-Usninsäure sowohl, wie die l-Usninsäure im Moment des Schmelzens in i-Usninsäure übergeht und die nun einen Schmelzpunkt von 192° zeigt oder in dieser Form eher noch eine Kleinigkeit darunter, da sich bei dem Übergang der aktiven Säure in die inaktive auch Spuren eines gefärbten amorphen Körpers bilden, die den Schmelzpunkt der Rohsäure um Bruchteile eines Grades herabdrücken. Daß reine d-Usninsäure nach Salkowski[1]) auch bei 192° schmelzen soll, beruht offenbar auf einer mangelhaften Beobachtung.

Ich hatte mir früher erlaubt, auch die Angaben Widmans über die Verhältnisse der Usninsäure zu alkoholischem Natriumacetat nachzuprüfen, die ich, im ganzen genommen, bestätigt fand. Bekanntlich sollte dieses Verhalten der Usninsäure zur Trennung dieser Säure von anderen Flechtensäuren dienen. Gleichwohl konnte ich dieses Resultat nicht mit meinen Erfahrungen, die ich bei den Untersuchungen verschiedener Flechten machte, in Vereinbarung bringen, und stellte daher die praktische Anwendbarkeit dieses Verfahrens in Abrede. Widman meint nun, daß in meinen bezüglichen Äußerungen der logische Zusammenhang fehle. Dem gegenüber möchte ich anführen, daß gerade bei den verschiedensten Flechtenstoffen, die ich bislang untersuchen konnte, logische Erwägungen nicht in Betracht kamen. So müßte beispielsweise die Usninsäure, da sie die Gruppe —COOH enthält, aus ätherischer Lösung beim Schütteln derselben mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat an diese übergehen, was sie aber nicht tut, sondern mit Ausnahme eines kleinen Teils gefälligst im Äther gelöst bleibt.

Widman berührt ferner den Kristallwassergehalt des Natriumsalzes der d-, l- und i-Usninsäure und sagt, daß diese lufttrocknen Salze nicht dieselbe Zusammensetzung hätten wie die abgepreßten. Das finde ich vollkommen begreiflich; denn bei den abgepreßten Salzen handelt es sich nicht nur um das

[1]) Ann. Chem. 314, 102.

chemisch gebundene Wasser, sondern auch um das mechanisch durch das Abpressen darin gelassene. Wie groß die letztere Menge ist, hängt natürlich von verschiedenen Faktoren ab.

Weiter läßt sich Widman darüber aus, daß ich, wie auch Andere es getan haben, in der Usninsäure eine Phenylhydroxylgruppe annehme, weil diese Säure mit Eisenchlorid Farbenreaktion zeigt. Überhaupt soll ich für jede Substanz, für welche ich eine Farbenreaktion mit Eisenchlorid konstatierte, einen Gehalt von Phenylhydroxyl behaupten. Mir ist nur erinnerlich, daß ich diese Behauptung für einige wenige Substanzen aufgestellt habe und daß sich diese Behauptung auch als richtig erwiesen hat. Übrigens sind die Arbeiten über die Konstitution der Usninsäure noch nicht abgeschlossen, und bleibt es zweifelhaft, ob diese Säure eine Phenolhydroxylgruppe enthält oder nicht enthält. Jedenfalls reichen die von Widman vorgebrachten Tatsachen nicht hin, um das Vorkommen einer solchen Gruppe in dem Atomkomplex der Usninsäure negieren zu können. Sehr häufig kommen bei organischen Körpern in den verschiedensten Reaktionen Atomverschiebungen vor, und solche finden auch bei der Usninsäure statt. Ich will hier nur an den leichten Übergang der aktiven Formen beim Schmelzen in die inaktive Form, an den Übergang dieser sämtlichen Formen in die Usnolsäure erinnern.

Was die Usnolsäure betrifft, so soll meine Angabe, daß diese Säure bei 206°—208° schmelze, ebenso unrichtig sein, wie die Angabe, daß fast die ganze Gewichtsmenge der angewandten Usninsäure in Usnolsäure übergehe. Die letztere Angabe ist die einfache Anführung der Tatsache, daß 1,8 g Usninsäure nahezu 1,8 g (nämlich 1,72 g) kristallisierte Usnolsäure gaben, ein Resultat, das mich bestimmte, für die Usnolsäure die auch für die Usninsäure geltende empirische Formel $C_{18}H_{16}O_7$ aufzustellen. Daß ich damit recht tat, ergibt die Bestätigung dieser Formel durch Widman. Infolge der sonderbaren Behauptung, welche Widman meiner bezüglichen Angabe zu teil werden ließ, habe ich die Bestimmung der Usnolsäure wiederholt und diesmal zwar nicht ganz soviel von dieser Säure erhalten wie früher, aber immerhin wesentlich mehr als Widman, nämlich 78% vom Gewicht der angewandten Usninsäure. Dabei blieb das, was in der Mutter-

lauge an Usnolsäure gelöst war, unbeachtet. Wird die Usninsäure mit 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden lang auf 50°—60° erwärmt, dann die Lösung in durch Eis kalt gehaltenes Wasser eingetragen, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und lufttrocken mit etwas Eisessig gekocht, so erhält man eine äußerst günstige Ausbeute an Usnolsäure, welche Säure zweckmäßig aus kochendem Acetessigäther und dann noch aus kochendem Alkohol umkristallisiert wird. Die vollständig reine Usnolsäure bildet vier-, selten sechsseitige blaßgelbe Prismen, die beiderseitig meist durch sehr flache Dome abgestumpft sind. Häufig fehlt die eine Seite des Domas, sodaß die Prismen durch schräg aufgesetzte Flächen abgestumpft erscheinen. Tafeln, die Widman beobachtete, konnte ich bei der reinen Säure nicht bemerken.

Die Usnolsäure löst sich in kochendem Acetessigäther sehr leicht und kristallisiert beim Erkalten sofort daraus, ziemlich gut auch in kochendem Amylalkohol, weniger in heißem Alkohol, Chloroform oder Eisessig, und schmilzt beim normalen Erhitzen im Rothschen Apparat bei 206°—210°, bei raschem Erhitzen bis gegen 214° unter fast sofortiger Zersetzung, wobei Schäumen stattfindet. Meine jetzigen Beobachtungen bestätigen somit meine früheren, von Widman als unrichtig bezeichneten Angaben, sowie die von Stenhouse und Groves und die von Zopf. Dagegen habe ich den von Widman bezeichneten Schmelzpunkt von 240° an der reinen Usnolsäure nicht beobachten können.

Wenn übrigens die bei der Kristallisation der Usnolsäure aus Alkohol resultierenden Mutterlaugen langsam verdunstet werden, so bilden sich dann auch tafelförmige Kristalle, welche langgestreckte platte Prismen darstellen, die gegen 220° schmelzen und sich dabei ohne Schäumen zersetzen. Während bei dem mit Usnolsäure beschickten Schmelzröhrchen die oberhalb der Substanz befindlichen Stellen desselben nach der Zersetzung geschwärzt sind, zeigen dieselben bei der vorerwähnten Substanz kaum eine Färbung. Diese Substanz ist somit deutlich von der Usnolsäure verschieden.

Die alkoholische Lösung der Usnolsäure gibt mit wenig Eisenchlorid, wie Widman schon anführte, eine blaugrüne Färbung, welche beim Erwärmen heller wird, beim Erkalten

aber die anfängliche Intensität wieder annimmt. Irrtümlich habe ich früher angegeben, daß sich diese Lösung braunrot färbe. Dazu bemerke ich, daß ich die Usnolsäure in dieser Beziehung früher gar nicht geprüft habe, und daß jene Angabe auf einem Versehen bei Abfassung des Manuskripts beruht, das mir dann leider auch bei der Korrektur entging.

Wie die Usnolsäure, so ist nach Widman auch die Dikarbusninsäure zweiwertig. Die alkoholische Lösung der letzteren Säure färbt sich, wie ich früher schon anführte, mit wenig Eisenchlorid braunrot; fährt man aber mit dem Zusatz von Eisenchlorid fort, so färbt sich die Lösung immer dunkler und wird bald tintenartig, grünlich schwarz. Eine ähnliche Erscheinung bemerkt man auch bei der Acetyldekarbusninsäure. Man erhält diese Säure leicht, wenn Dekarbusninsäure mit frisch geschmolzenem Natriumacetat gemischt und mit Essigsäureanhydrid befeuchtet, 3 Stunden lang einer Temperatur von 55°—60° ausgesetzt wird. Die Acetyldekarbusninsäure löst sich verhältnismäßig schwer in Äther und läßt sich daher von gleichzeitig entstandenen rotbraunen, amorphen Produkten, die sich in Äther sehr leicht lösen, gut trennen. Durch Umkristallisieren aus verdünntem heißen Aceton läßt sich diese Substanz vollends rein erhalten und schmelzen deren hübsche Kristalle bei 112°—113°, während ich früher 112°, Widman 120°—121° beobachtete. Die Bemängelung meiner früheren Angabe durch Widman hat sich somit als unzutreffend erwiesen. Ich hatte ferner angegeben, daß sich die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid blauviolett färbe, während Widman findet, daß sich dieselbe braunrot färbt. Beides ist nun richtig. Wird nämlich die alkoholische Lösung der Acetyldekarbusninsäure mit ganz wenig Eisenchlorid versetzt, so färbt sie sich braunrot, bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid aber schlägt die Färbung in intensives Dunkelgrün über, und man beobachtet in der Zwischenzeit in der Lösung, namentlich an zerstreuten Tröpfchen derselben, blauviolette Färbung. Der Eintritt dieser letzteren Färbung hängt übrigens von Zufälligkeiten ab, und es gelang mir nur ein paarmal, dieselbe zu erzielen und selbst auch in diesen Fällen nicht sehr schön.

Wurde das Erhitzen der obengenannten Mischung 24 Stunden

lang fortgesetzt, so erhielt man dann aus der Ätherlösung beim Verdunsten derselben nur eine braunrote, durchscheinende Masse als Rückstand, aus welcher sich nach langer Zeit und bei Winterkälte hübsche Kristalle abschieden, welche ebenfalls in Äther verhältnismäßig schwer löslich sind und durch Umkristallisieren aus Aceton völlig rein erhalten werden. Diese Substanz, welche blaßgelbe, fast weiße, kleine Nadeln bildet, schmilzt bei 152°, löst sich leicht in Alkohol, Aceton und ziemlich leicht in Äther, nicht in verdünnter Kali- oder Natronlauge, und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Das Phenolhydroxyl, dem ich die Eisenfärbung der Usninsäure und Dekarbusninsäure zuschreibe, würde also in dieser Substanz gebunden sein. Erhitzt man diese Substanz mit ganz wenig Kalilauge, so löst sie sich, und vermischt man diese Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so extrahiert daraus Äther eine Substanz, welche in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid braunrote Färbung gibt. Der Übergang dieser Substanz in die letztere ist durch einen plötzlichen Farbenwechsel von Hellbraun in tief Dunkelbraunrot begleitet, denselben, welchen man auch beobachtet, wenn Acetyldekarbusninsäure in gleicher Weise behandelt wird. Ob nun in diesem Körper das Lakton der Dekarbusninsäure oder der Acetyldekarbusninsäure vorliegt, wird die weitere Untersuchung voraussichtlich entscheiden, die ich mir vorbehalte.

Es wurde oben die Fraktion A erwähnt, die sich bei der Extraktion der Flechte aus Äther abgeschieden hatte. Diese Masse wurde zunächst mit einem Gemisch von 1 Tl. Benzol und 9 Tln. Ligroïn ausgekocht, um daraus einen kleinen Rückhalt von d-Usninsäure zu entfernen, und dann mit Eisessig gekocht, wobei sich der größere Teil löste, welcher sich beim Erkalten der Lösung wieder kristallinisch abschied und aus Usnarsäure bestand. Durch mehrmalige Behandlung des Rückstandes mit kochendem Eisessig ließ sich noch ein Rest Usnarsäure beseitigen, und nun blieb eine Säure in allerdings sehr geringer Menge zurück, die sich zwar zu Eisenchlorid und in der Wärme ganz so verhielt wie Usnarsäure, nämlich sich in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid purpurn färbte und bei 260° ganz schwarz wurde, ohne geschmolzen zu sein, sich aber von der Usnarsäure dadurch unterschied,

daß sie geschmacklos war. Leider war es mir nicht möglich, diese offenbar neue Flechtensäure in solcher Menge zu gewinnen, um auch deren Zusammensetzung und Formel ermitteln zu können.

Es wurde ferner die Fraktion B angeführt. Die in üblicher Weise aus der Kaliumbikarbonatlösung mittels Salzsäure und (vielem) Äther dargestellten Säuren wurden zunächst mit dem erwähnten Benzolligroïngemisch erhitzt, um kleine Mengen von d-Usninsäure zu entfernen, dann mit wenig Äther behandelt, wodurch ein kleiner Rückhalt der unter A erwähnten Säuren ungelöst blieb. Die Ätherlösung wurde sodann verdunstet, der Rückstand in heißem Aceton gelöst und dazu warmes Wasser bis zu beginnender Trübung gebracht. Es schied sich nun rasch eine weiße Kristallisation, bestehend aus kleinen Nadeln, aus, über welcher sich später derbere Nadeln und fast zugleich dunkle Öltröpfchen bildeten. Sobald die Bildung der letzteren beiden eintrat, wurde die Lösung abgesaugt und das Abgeschiedene durch Wiederlösen in Aceton u. s. w. zur Kristallisation gebracht. In dieser Weise gelang es bald, diese Säure absolut rein zu gewinnen, die sich als identisch mit Plicatsäure erwies.

Die Mutterlaugen, welche bei der Abscheidung der Plicatsäure erhalten wurden, gaben bei weiterer Konzentration hübsche Kristallaggregate, die in öligen Massen eingebettet waren und welch letztere durch Aufsaugen mittelst Fließpapier entfernt werden konnten. Durch wiederholte Kristallisation aus verdünntem, heißen Aceton ließ sich auch diese Säure rein gewinnen und deren anfänglicher Schmelzpunkt von etwa 170° auf 192° erhöhen. Diese Säure bestand nun in Usnetinsäure.

Als Bestandteile dieser aus Bolivien stammenden *Usnea barbata var. florida* sind somit nachgewiesen worden: d-Usninsäure, Usnarsäure, eine ihr ähnliche Säure, Plicatsäure und Usnetinsäure. Es ist im hohen Grade bemerkenswert, daß in dieser Flechte keine Spur Barbatinsäure aufgefunden werden konnte, dagegen große Mengen Plicatsäure, die bislang nur in der javanischen *Usnea plicata* aufgefunden wurde. Nicht minder bemerkenswert ist der Gehalt der fraglichen Flechte an Us-

netinsäure, welche Säure ich schon vor mehr als 25 Jahren in der Flechte von dieser Provenienz auffand, nicht dagegen in der gleichen Flechte von anderer Herkunft nachweisen konnte, obgleich eifrigst darnach gesucht wurde.

b) *Usnea barbata var. hirta* (L.). Fr.
= *Usnea florida β) hirta* Ach.

Diese bei Traunstein[1]) gesammelte Flechte ergab einen Gehalt an Usninsäure, nämlich d-Usninsäure und Barbatinsäure, während die gleiche Flechte von ceylonischen Chinarinden außer diesen Säuren noch Usnarsäure und Usnarin ergab.[2])

Das zur jetzigen Untersuchung dienende Material stammte nun von bolivianischen Chinarinden und war von der vorerwähnten Flechte begleitet, sowie von wenigen Exemplaren *Usnea ceratina*, von welch beiden es auf das Sorgfältigste getrennt wurde. Die Ätherlösung, welche bei der Extraktion der gereinigten Flechte erhalten wurde, hatte sich fast blutrot gefärbt und hatte eine ansehnliche Kristallisation abgeschieden, welche sich aber auf weiteren Zusatz von Äther völlig löste. Die nunmehrige Ätherlösung schied bei der Behandlung mit wäßriger Kaliumbikarbonatlösung eine reichliche Kristallisation ab, während der Äther sodann bei der Destillation einen kristallinischen Rückstand gab, der im Wesentlichen aus d-Usninsäure bestand.

Die vorerwähnte Abscheidung von Kaliumsalz wurde mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, wodurch eine dunkel gefärbte Substanz, die in geringer Menge vorhanden war, beseitigt wurde, dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert, der bei der Destillation eine fast weiße Kristallmasse zurückließ. Diese Masse wurde mit heißem Benzolligroïn (1:9) behandelt, um einen kleinen Rückhalt von d-Usninsäure zu beseitigen, und dann in heißem Eisessig gelöst, worauf beim Erkalten die reine Substanz kristallisierte, die nichts anderes als Barbatinsäure war. Der Gehalt dieser Flechte an Barbatinsäure betrug mehrere Prozente und überwog den an d-Usninsäure ganz bedeutend.

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 240. [2]) Das. 65, 539.

Die erheblichen Mengen an Barbatinsäure, die ich so erhielt, bestimmten mich, meine früheren Angaben über diese Säure[1]) in einigen Punkten zu ergänzen. Bezüglich der Löslichkeit der Barbatinsäure bemerke ich, daß sich diese Säure sehr leicht in heißem Aceton, schwieriger in heißem Alkohol, ziemlich schwer in kochendem Eisessig, wenig in kaltem Eisessig löst, und daß sich zur Reindarstellung derselben ganz besonders das letztere Lösungsmittel eignet.

Zopf[2]) führt an, daß sich das Natriumsalz dieser Säure vorteilhaft zur Nachweisung derselben eigne. Ich habe mich deshalb mit dem Studium dieses Salzes etwas näher befaßt. Man erhält dieses Salz leicht beim Kochen der Säure mit Natriumkarbonat und etwas Wasser; jedoch erscheint es zweckmäßig, dasselbe noch aus kochendem Wasser unter Zusatz von wenig Soda umzukristallisieren, da es andernfalls etwas freie Säure enthält.

Das gereinigte Natriumsalz bildet kleine, farblose Kristalle, die sich ziemlich leicht in heißem, wenig in kaltem Wasser lösen, deren kalte wäßrige Lösung aber gleichwohl mit Salzsäure einen dichten flockigen Niederschlag gibt. Es ist daher bedeutend leichter löslich in kaltem Wasser als das entsprechende Kaliumsalz, dessen Lösung auf Zusatz von Salzsäure nur eine geringe Fällung gibt.

0,1463 g lufttrocknes Salz gaben bei 110° 0,0123 g H_2O und beim Verbrennen 0,0235 g SO_4Na_2.

	Berechnet für $(C_{22}H_{23}O_8.Na)_2 + 5H_2O$	Berechnet für $C_{19}H_{19}O_7Na + 2H_2O$:	Gefunden:
Na	4,77	5,50	5,21 %
H_2O	9,33	8,61	8,41 „.

Das Natriumsalz bildet scharf ausgebildete atlasglänzende Blättchen von der Form □, deren Flächen keineswegs gebogen sind, wie Zopf als charakteristisch dafür beobachtet haben will. Die Umgrenzung derselben ist durchaus geradlinig vierseitig, die Form meist in der einen Richtung etwas gestreckt.

Für die Barbatinsäure habe ich früher die Formel $C_{22}H_{24}O_8$

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 237.
[2]) Ann. Chem. 324, 59.

angenommen, zu welcher die Untersuchung des Kalium-, Baryum- und Kupfersalzes derselben führte, während Stenhouse und Groves dafür die Formel $C_{19}H_{20}O_7$ annahmen. Es hat sich nun herausgestellt, daß das Kaliumsalz, von welchem aus die beiden anderen Salze dargestellt wurden, sehr leicht freie Säure enthalten kann, sodaß zur Reindarstellung desselben nicht ein einfaches Umkristallisieren desselben aus Wasser genügt, sondern es muß auch etwas Kaliumkarbonat hinzugegeben werden, um die freie Säure, die sich offenbar durch Dissociation eines Teiles des Salzes bildet, wieder in das Kaliumsalz zurückzuführen.

Weiter hat sich ergeben, daß die Rhizonsäure[1]), welche ich aus einer Lecidee darstellte, tatsächlich nichts anderes als Barbatinsäure ist. Zum Vergleich wurde auch hieraus das Natriumsalz dargestellt, das in Form, Löslichkeit und Zusammensetzung vollkommen mit dem barbatinsauren Natrium, wie es eben beschrieben wurde, übereinstimmte.

0,255 g lufttrockne Substanz gaben bei 110° 0,021 g H_2O und beim Verbrennen 0,043 g SO_4Na_2.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}O_7Na + 2H_2O$:	Gefunden:
Na	5,50	5,28 %
H_2O	8,61	8,23 „.

Das Kaliumsalz der Barbatinsäure kristallisiert aus konzentrierter Lösung wasserfrei, aus verdünnter Lösung dagegen mit Kristallwasser.

Acetylbarbatinsäure. Wird Barbatinsäure mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 85° erhitzt, dann die Lösung auf einem Uhrglase nach Zusatz von ein paar Tropfen Wasser verdunstet, so bleibt ein weißer kristallinischer Rückstand, der nach völligem Austrocknen in Benzol gelöst, eine hübsche Kristallisation eines Körpers gibt, während ein anderer, der nur schwierig kristallisiert, in Lösung bleibt. Die Kristallmasse wurde dann zwischen Fließpapier ausgebreitet und dieses öfter mit Benzol befeuchtet, wodurch die leicht lösliche Substanz, die derselben noch anhaftete, beseitigt wurde. Die nunmehrige Substanz schmolz bei 250°. Dieselbe wurde in heißem Eisessig gelöst, aus welchem beim

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 527.

Erkalten schöne weiße Nadeln kristallisierten, die aber wider Erwarten schon bei 172° schmolzen und somit durch Einwirkung des Eisessigs auf die erstere Substanz gebildet waren. Es ergab sich, daß in diesen Kristallen Monoacetylbarbatinsäure vorliege.

0,182 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4155 g CO_2 und 0,0915 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}(C_2H_3O)O_7$:	Gefunden:
C	62,65	62,25 %
H	5,51	5,62 „ .

Ohne Zweifel hatte sich zunächst das Lakton der Monoacetylbarbatinsäure gebildet, welches durch Eisessig in die Säure übergeführt wurde.

Die Monoacetylbarbatinsäure bildet kleine, weiße Nadeln, welche sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton und ziemlich leicht in Benzol, wenig in Ligroïn lösen, bei 172° schmelzen Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit Eisenchlorid eine bräunlichgrüne Färbung. In Kalilauge, Kaliummono- und -bikarbonat, Soda oder Ammoniak löst sich diese Säure leicht; wird ihre wäßrige Auflösung in Kaliummonokarbonat mit Kaliumbikarbonat gesättigt, so trübt sich dieselbe milchig und scheidet sich das Kaliumsalz der Säure amorph ab. Beim Erhitzen mit wenig Kalilauge wurde keine Barbatinsäure regeneriert, offenbar weil die Abspaltung von Acetyl schwieriger erfolgt, als die Zersetzung der Säure selbst.

Sehr leicht wird die Barbatinsäure auch beim Kochen, ja schon beim Erwärmen mit Barythydratlösung zersetzt, wobei sich kohlensaurer Baryt abscheidet, während sich dann in der Lösung, wenn die Zersetzung vollständig ist, Betorcinol und eine Säure befinden, die sich als identisch mit Rhizoninsäure erweist. Zur vollständigen Zersetzung der Barbatinsäure genügt, 1 Tl. derselben mit 4 Tln. Barythydrat, in 200 Tln. Wasser gelöst, $^1/_4$ Stunde lang zu kochen. 0,712 g Säure lieferten in dieser Weise 0,480 g SO_4Ba (der Baryt als Sulfat bestimmt) = 60,6 %, während sich bei Annahme der Formel $C_{19}H_{20}O_7$ 64,8 % berechnen. Salzsäure scheidet aus der basischeu Lösung die Spaltungssäure, mit Ausnahme von Spuren, welche gelöst bleiben, ab und wird dann diese Lösung

mit Äther extrahiert, dieser zur Entfernung einer geringen Menge von Spaltungssäure mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen, so hinterläßt der Äther einen Rückstand, der rasch kristallisiert und aus Betorcinol besteht.

Was dann die Spaltungssäure betrifft, so wurde dieselbe aus heißem Eisessig umkristallisiert und sie in jeder Weise übereinstimmend mit Rhizoninsäure gefunden.

0,2028 g bei 100° getrockneter Säure gaben 0,4585 g CO_2 und 0,1155 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	61,19	61,65 %
H	6,17	6,37 „ .

Wird die Spaltungssäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt, so bildet sich Jodmethyl, es entwickelt sich ferner Kohlensäure, und bleibt in der Reaktionsflüssigkeit Betorcinol gelöst, welches derselben leicht durch Äther entzogen und für sich erhalten werden kann.

c) *Usnea barbata γ) dasypoga* (Ach.). Fr.

In dieser bei Todtmoos gesammelten Flechte, die oft gegen 0,5 m lange Exemplare bildete, fand ich[1]) neben d. Usninsäure und Usnarsäure etwas Alectorsäure. Zopf[2]) meint nun, daß ich entweder die Alectorsäure mit Barbatinsäure verwechselte oder daß die Flechte Alectorie beigemengt enthielt. Was die letztere Vermutung betrifft, so habe ich mit peinlichster Sorgfalt die in dem zugekommenen Material enthaltenen Exemplare von *Alectoria jubata* nicht nur beseitigt, sondern auch jedes Exemplar von *Usnea*, über welches man im Zweifel sein konnte, daß es die fragliche Usnee sei. Immerhin wäre es ja möglich, daß einzelne Thallusästchen von *Alect. jubata* übersehen worden seien und deshalb beigemengt blieben; allein die Menge derselben würde ganz bestimmt nicht hinreichen, um die Menge von Alectorsäure zu erklären, welche bei der Untersuchung dieser Usnee erhalten wurde. Was dagegen die erstere Vermutung betrifft, so wäre allerdings eine Verwechslung der beiden Säuren, der Alectorsäure und Bar-

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 436.
[2]) Ann. Chem. 324, 66.

batinsäure, miteinander möglich, da beide, wie Zopf ganz richtig bemerkt, bei 186° unter Schäumen schmelzen. Allein als Chemiker habe ich es damals doch für nötig befunden, noch weitere Eigenschaften der erhaltenen Säure zu ermitteln, um darüber zu entscheiden, ob in derselben Alectorsäure oder vielleicht eine andere Säure vorliege. Schon der Umstand, daß die Alectorsäure sich schwer in Äther löst, die Barbatinsäure dagegen leicht, würde meines Erachtens hingereicht haben, um eine Verwechslung dieser beiden Säuren miteinander auszuschließen.

Zu den folgenden Versuchen diente nun die aus *Usnea barbata γ) dasypoga* erhaltene fragliche Säure. Wurde diese Säure mit der vierfachen Menge Barythydrat, in Wasser gelöst, gekocht, so verwandelte sich dieselbe bald in eine rote flockige Masse, während in der Lösung nach halbstündigem Kochen Salzsäure eine sehr geringe Trübung erzeugte. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als die aus der Mendelpaßflechte gewonnene Alectorsäure in Anwendung kam. Wurde dagegen die Säure von der einen wie der anderen Herkunft mit der Lösung von Barythydrat erst abgerieben und dann die Masse in einem Kolben etwa eine halbe Stunde lang gekocht, so bildete sich nur anfangs eine rote Färbung des Ungelösten, später wurde dasselbe dunkelrot bis schwarzrot, und nun erzeugte Salzsäure eine reichliche Fällung in der Lösung. Außerdem schäumte das Ungelöste mit Salzsäure auf, es hatte sich kohlensaurer Baryt gebildet. Die durch Salzsäure abgeschiedene Substanz wurde durch Äther aufgenommen, der sie bei der Destillation kristallinisch zurückließ. Diese Substanz ist nun nichts anderes als die früher[1]) schon erwähnte Säure, welche ich Alectorinsäure nennen möchte. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Eisessig wird diese Säure leicht rein erhalten und bildet dann kleine weiße Nadeln, welche Kristallwasser enthalten und wasserfrei bei 220° schmelzen. Die Alectorinsäure löst sich bedeutend leichter in heißem Alkohol oder Eisessig als die Alectorsäure und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid braunrote Färbung.

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 438. Die dort gemachte Angabe, daß diese Säure beim Schmelzen schäume, ist irrtümlich.

0,1653 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0096 g H_2O.
0,1557 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3345 g CO_2 und 0,062 g H_2O.

	Berechnet für $C_{27}H_{24}O_{13} + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,09	5,80 %.
	$C_{27}H_{24}O_{13}$:	
C	58,25	58,52 „
H	4,35	4,45 „.

Die Alectorinsäure reagiert neutral, gleichwohl vermag sie Kalilauge zu neutralisieren. Wird nämlich die Kalilauge zur heißen alkoholischen Lösung der Säure gebracht, so wird dieselbe unter dieser Bedingung neutralisiert; beim Erkalten scheiden sich aber Kristalle von Alectorinsäure aus und nun nimmt die Lösung dem entsprechend wieder basische Reaktion an. Indem die Lösung in der Wärme neutralisiert wurde, ergab sich für die Säure $M = 562$, nach der obigen Formel berechnen sich 556. Übrigens scheidet sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung nicht die Gesamtmenge der Alectorinsäure aus, sondern das freiwerdende Kaliumhydroxyd hält dann eine gewisse Menge derselben in Lösung, die damit eine gelbbraune Farbe annimmt, welche an der Luft mehr und mehr dunkler, zuletzt braunschwarz wird. Auch in Ammoniak oder Sodalösung löst sich die Alectorinsäure, und zwar mit gelber Farbe, allein diese Lösungen färben sich rasch dunkler. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag.

Bei der Einwirkung von Barythydrat auf Alectorsäure verläuft die Reaktion in zweierlei Weise und nebeneinander: das eine Mal wird offenbar Isobryopogonsäure gebildet:

$$C_{28}H_{24}O_{15} = C_{28}H_{22}O_{14} + H_2O$$

und das andere Mal Alectorinsäure:

$$C_{28}H_{24}O_{15} = C_{27}H_{24}O_{13} + CO_2.$$

Es hängt nun ganz von den gegebenen Umständen ab, ob die Reaktion in der Hauptsache nach der einen oder anderen Richtung verläuft.

Evernia prunastri (L.) Ach. *α*) *vulgaris* Kbr.

Diese Flechte traf ich vorzüglich entwickelt auf einigen Tannen bei Wildbad an und ergab deren Untersuchung einen

Gehalt an **Atranorin** und **Evernsäure**. Usninsäure, auf deren Anwesenheit ganz besonders gefahndet wurde, fand sich nicht vor. Es stimmt dieses Resultat mit dem vor Jahresfrist[1]) Mitgeteilten überein.

Evernia furfuracea (L.).

Diese Flechte, welche **Zopf** ohne zwingende Gründe als Repräsentant einer **neuen** Flechtengattung, der Gattung **Pseudevernia**, aufstellte, soll nach dem Genannten[2]) neben Atranorin noch Erythrinsäure und einen phenolartigen Körper, das Everniol, enthalten; jedoch änderte **Zopf** seine frühere Angabe in betreff der Erythrinsäure dahin, daß es nicht diese Säure sei, welche diese Flechte enthalte, sondern eine neue Säure, die er Olivetorsäure nannte.

Meine Untersuchung der bei Feuerbach gesammelten Flechte[3]) ergab dagegen nur einen Gehalt an Atranorin, während in der bei Teinach[4]) auf Nadelholz gesammelten Flechte noch kleine Mengen einer besonderen Säure gefunden wurde, die ich **Evernursäure** nannte.

Inzwischen habe ich größere Mengen von dieser Flechte bei der Talmühle (zwischen Calw und Nagold), bei Wildbad und bei Schattenlaggant am Fuße der Scesaplana auf Nadelholz, sowie bei Wunsiedel (Fichtelgebirge) auf Laubholz gesammelt. In allen den eben genannten Fällen wurde neben Atranorin noch Evernursäure gefunden, sowie Spuren einer weiteren Säure, die ich **Furevernsäure** nenne, und die wohl wegen ihrer überaus geringen Menge, in welcher sie in dieser Flechte vorkommt, früher übersehen wurde. Dagegen wurde das fragliche Everniol, sowie die sogenannte Erythrin- alias Olivetorsäure nicht beobachtet.

Wenn die Lösung, welche bei der Extraktion dieser Flechte mit Äther resultiert, mit Kaliumbikarbonat gewaschen wird, so gehen die betreffenden Säuren an letztere Lösung über und lassen sich daraus in üblicher Weise mit Salzsäure und Äther gewinnen. Bei der Destillation des Äthers hinter-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **65**, 551.
[2]) Ann. Chem. **295**, 285; **297**, 303; **313**, 341.
[3]) Dies Journ. [2] **57**, 409. [4]) Das. [2] **63**, 532.

bleibt ein dunkelgefärbter Rückstand, der allmählich fest wird. Dieser Rückstand wird zunächst in der geringsten Menge kochenden Eisessigs gelöst und die beim Erkalten sich abscheidenden Säuren von der schwarzbraunen Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Die Säuren werden dann in heißem Benzol gelöst und dazu heißes Ligroïn bis zur beginnenden Trübung gemischt. Beim Erkalten scheidet sich zunächst eine schwarze pechartige Masse ab, dann die Furevernsäure in hübschen Nadeln. Sobald eine Zunahme dieser Nadeln nicht mehr erfolgt, wird die Mutterlauge abgesaugt, verdunstet und der Rückstand zunächst aus wenig heißem Eisessig umkristallisiert dann die erhaltene Säure in Äther aufgenommen, darin mit Tierkohle völlig entfärbt und diese Lösung freiwillig verdunsten gelassen. Die nunmehrige Säure wird nochmals aus heißem Eisessig umkristallisiert und ist nun vollständig rein.

Zu den früheren Angaben über die Eigenschaften der Evernursäure habe ich berichtigend anzuführen, daß diese Säure nicht „kaum in kaltem und heißem Benzol sich löst", sondern kaum in kaltem Benzol, ziemlich leicht dagegen in heißem Benzol. Indes scheidet sie sich aus heißem Benzol beim Erkalten sehr träge aus.

Bei der Analyse der in vorstehender Art gereinigten Säure wurden erhalten von

0,2015 g bei 100° getrockneter Substanz 0,4655 g CO_2 und 0,1055 g H_2O.

Dieses Resultat stimmt nun zwar befriedigend zu dem früheren, sowie zu den für die Formel $C_{22}H_{24}O_8$ berechneten Werten, allein bei der Revision der früher bei der Titration ermittelten Zahlen ergab sich ein Irrtum, sozwar, daß damals die Acidität der Säure nicht zu 416, sondern zu 452 gefunden wurde. Im Einklang mit den weiteren Bestimmungen mußte daher die Formel die Evernursäure von $C_{22}H_{24}O_8$ in $C_{24}H_{26}O_9$ abgeändert werden.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}O_9$:	Gefunden früher:	jetzt:
C	62,83	63,22	62,93 %
H	5,72	5,80	5,86 „.

Die Acidität der Säure, durch Sättigen der Säure in alkoholischer Lösung durch $^1/_{10}$ n-Kalilauge ergab sich in dem jetzigen Versuche zu 461.

Die Bestimmung des Molekulargewichts der Säure nach der Siedepunktsmethode ergab ferner für die Lösung in Aceton bei $p = 0{,}660$ eine Erhöhung von $t = 0{,}022°$, somit $M = 455$, bei $p = 1{,}5092$ $t = 0{,}056°$ und $M = 450$, bei $p = 2{,}4854$ $t = 0{,}092°$, daher $M = 451$.

Nach der Formel $C_{24}H_{26}O_9$ ist $M = 458$.

Wird die mit Kaliumhydroxyd gesättigte alkoholische Lösung im Exsikkator auf ein geringes Volumen gebracht, so kristallisiert nun das Kaliumsalz der Evernursäure in kurzen farblosen Prismen, welches sich aus verdünntem heißen Alkohol gut umkristallisieren läßt.

0,2219 g lufttrocknes Salz gaben bei 100° 0,014 g H_2O und beim Verbrennen 0,0355 g SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}O_9K + 2H_2O$:	Gefunden:
K	7,35	7,19 %
H_2O	6,76	6,31 „ .

Das Baryumsalz der Evernursäure wird am besten durch Vermischen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum erhalten und bildet einen weißen flockigen Niederschlag.

Ich habe früher schon angegeben, daß die Evernursäure beim Kochen mit Barythydratlösung kohlensauren Baryt abscheidet. Die hierbei inzwischen für kohlensauren Baryt erhaltenen Werte differierten wesentlich von einander, was offenbar davon herrührte, daß sich die Säure zum Teil der Zersetzung entzog. Es wurde deshalb zur Bestimmung der so abgespaltenen Kohlensäure in der Weise verfahren, daß das Kaliumsalz der Säure mit Wasser nahezu gelöst und dazu ein kleiner Überschuß von Chlorbaryum gebracht wurde, worauf noch die vierfache Menge Barythydrat, in Wasser gelöst, hinzu gegeben wurde. Die Mischung wurde dann $^1/_4$ Stunde lang gekocht. In dem einen Falle wurden in solcher Art 43,3 %, in dem anderen 47,5 % SO_4Ba gewonnen, während die Zersetzung des Salzes in dem Sinne:

$$C_{24}H_{25}O_9K = C_{23}H_{25}O_7K + CO_2$$

47 % SO_4Ba ergeben würde.

Wird die vom Baryumkarbonat getrennte Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Äther extrahiert, so hinterläßt nun der Äther bei der Destillation einen bräunlichen amorphen Rückstand, der schließlich beim Austrocknen in mäßiger

Temperatur kristallinisch wird. Durch Auflösen dieses Rückstandes in wenig starker Essigsäure erhält man beim Erkalten farblose Kristalle des fraglichen Zersetzungsproduktes, das durch Umkristallisieren aus heißer starker Essigsäure vollends rein erhalten wird.

Das Evernurol, so nenne ich dieses Derivat der Evernursäure, bildet kurze weiße Prismen, welche bei 196° schmelzen. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol, wenig in Benzol, etwas besser dagegen in heißem Chloroform, aus welchem es sich beim Erkalten der Lösung rasch in kleinen Kristallen abscheidet. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral und färbt sich mit wenig Eisenchlorid grünlichbraun, mit wenig Chlorkalklösung blutrot. In Natronlauge, Ammoniak und Barytwasser löst es sich leicht, farblos, und wird daraus durch Salzsäure weißflockig gefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich zunächst farblos, die Lösung wird aber bald grünlichgelb und beim Erhitzen braun. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{23}H_{26}O_7$.

0,2003 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4875 g CO_2 und 0,116 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,63	66,37 %
H	6,32	6,48 „ .

Die Bildung des Evernurols aus der Evernursäure erfolgt somit nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{26}O_9 = C_{23}H_{26}O_7 + CO_2.$$

Bemerkenswert ist, daß das bezeichnete Derivat der Evernursäure die Rotfärbung mit Chlorkalklösung zeigt, während der anfänglichen Substanz diese Reaktion abgeht.

Was sodann die Furevernsäure betrifft, so wurden die oben erwähnten Kristalle derselben mit verdünnter Essigsäure abgespült und dann diese Säure wiederholt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie bildete dann krümelige, schneeweiße, aus kleinen Prismen bestehende Massen, welche bei 197° unter Zersetzung schmolzen, sich leicht in Äther und Alkohol, wenig in kaltem Benzol, nicht in Ligroïn lösten. In der alkoholischen Lösung der Säure erzeugte weder Eisenchlorid, noch Chlorkalklösung irgendwelche Färbung. In Ammoniak und Kalilauge löste sich diese Säure leicht und gaben

diese Lösungen auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure milchige Trübung und schließlich flockige Fällung. Die ammoniakalische Lösung gibt auch mit Chlorbaryum einen flockigen Niederschlag. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Furevernsäure farblos; allmählich färbt sich aber diese Lösung bräunlich.

Als Bestandteile der *Evernia furfuracea* wurden somit Atranorin, Evernursäure und Furevernsäure ermittelt, während von der Olivetorsäure, welche nach Zopf für diese Flechte charakteristisch sein soll, in sämtlichen Proben der Flechte auch nicht die leiseste Spur aufzufinden war.

Ramalina farinacea L.

Diese Flechte wurde schon von Zopf[1]) untersucht, der dieselbe auf jungen Eschen im Schwarzwald sammelte und in derselben Usninsäure vom Schmelzp. 197° neben einem nicht näher untersuchten, in Benzol unlöslichen Körper auffand. Letzterer Körper war nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Die von mir untersuchte Flechte war auf Weißtannen bei Wildbad gesammelt und lieferte bei der Extraktion mit Äther zwei Säuren, von welchen die eine Säure bei der Behandlung der ätherischen Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat hauptsächlich im Äther gelöst blieb und samt Schmieren, letztere in geringer Menge, bei der Destillation als Rückstand erhalten wurde. Durch Abspülen mit kaltem Eisessig und Umkristallisieren des Ungelösten aus heißem Eisessig wurde die Säure in hübschen Kristallen erhalten, die nach ihrer Überführung in das Kaliumsalz, Abscheiden daraus durch Essigsäure und Umkristallisieren aus heißem Eisessig völlig rein erhalten wurde. Diese Säure schmolz nun bei 196° und erwies sich als d-Usninsäure.

Was dann die an Kaliumbikarbonat übergegangene Säurepartie betrifft, so wurde dieselbe durch Salzsäure abgeschieden und frisch gefällt an Äther übergeführt, wozu wegen der Schwerlöslichkeit der reinen Säure in Äther erhebliche Mengen von diesem erforderlich waren. Der dann bei der Destillation

[1]) Ann. Chem. 297, 308.

des Äthers hinterbleibende kristallinische Rückstand wurde durch Behandlung mit heißem Benzol von einem kleinen Rückhalt von d-Usninsäure befreit und der nunmehrige Rückstand aus heißem Eisessig umkristallisiert. Diese Säure, welche vielleicht schon von Zopf beobachtet wurde, stimmt mit keiner der bisher bekannten Flechtensäuren überein, weshalb ich sie mit Bezug auf ihre Abstammung Ramalinsäure nennen möchte. Die früher in der *Ramalina yemensis*[1]) angetroffene schwer lösliche Säure dürfte wohl mit der Ramalinsäure identisch sein.

Die Ramalinsäure bildet kleine weiße Nadeln, welche sehr bitter schmecken und wasserfrei sind, gegen 230° sich zu färben beginnen und zwischen 240° und 245° zu einer schwarzen Masse schmelzen. Die Säure löst sich verhältnismäßig ziemlich gut in heißem Eisessig und Alkohol und kristallisiert daraus beim Erkalten zum größeren Teile, ziemlich gut auch in kochendem Acetessigäther, aus welchem sie sich beim Erkalten aber sehr langsam abscheidet, wenig in kochendem Essigäther, aus dem sie beim Erkalten sofort kristallisiert, nicht in Benzol, Ligroïn oder Petroläther. Die alkoholische Lösung der Säure reagiert deutlich sauer und gibt auf Zusatz von wenig Eisenchlorid purpurrote Färbung. Die wäßrige Lösung von Kaliummonokarbonat oder Soda nimmt die Säure unter Gelbfärbung auf. Jedoch färbt sich diese Lösung rasch dunkel, ohne jede Abscheidung. In Ammoniak quillt die Säure erst gallertförmig auf und löst sich sodann mit gelber Farbe. Chlorbaryum gibt in dieser konzentrierten Lösung einen amorphen flockigen Niederschlag des Baryumsalzes dieser Säure, das sich indes auf Zusatz von Wasser auflöst. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Ramalinsäure sofort mit gelber Farbe, die schon nach wenigen Minuten blutrot wird. Wird die blutrot gefärbte Lösung in die zwanzigfache Menge kalten Wassers eingetragen, so scheiden sich dann orangefarbene Flocken eines Zersetzungsproduktes der Ramalinsäure ab.

0,1469 g bei 100° getrockneter Säure gaben 0,3095 g CO_2 und 0,0545 g H_2O.

Daraus folgt für die Ramalinsäure die Formel $C_{30}H_{26}O_{15}$.

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 551.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,48	57,45 %
H	4,18	4,12 „ .

Leider reichte das Material nicht hin, um die Richtigkeit dieser Formel in anderer Weise kontrollieren zu können.

Stereocaulon alpinum, Laurer.

Diese Flechte wurde von Herrn John auf dem Stilfserjoch in einer Höhe von 2200 m gesammelt und ergab die Untersuchung derselben einen Gehalt an Atranorin und Usnetinsäure, also die Bestätigung der früheren Untersuchung dieser Flechte durch Zopf und durch mich.

Cladonia alpestris (Schaer.) = *Cladina alpestris* Nyl. = *Cladonia rangiferina var. alpestris* Rabenhorst.

Diese im Hochgebirge vielfach vorkommende Flechte zeichnet sich vor der ihr ähnlichen *Cladonia silvatica* durch einen blasseren Thallus und namentlich durch die straußförmig verschlungenen Thallusästchen aus. Zopf[1]) fand in dieser Flechte Usninsäure neben einer nicht näher bestimmten, in Äther schwer löslichen Säure. Widman[2]) zeigte dann, daß die aus der in Renfjället und Börje (Schweden) gesammelten Flechte erhaltene Usninsäure l-Usninsäure war.

Die von mir untersuchte Flechte stammte aus dem Rosegtal bei Pontresina, aus einer Höhe von etwa 2000 m. Dieselbe enthielt l-Usninsäure neben sehr geringen Mengen einer an Protocetrarsäure erinnernden Säure.

Die fragliche Flechte kommt übrigens häufig mit den naheverwandten Arten *Cladonia silvatica* und *Cladonia rangiferina* vor. Werden daher Gemenge von *Cl. alpestris* und *Cl. silvatica* in Untersuchung genommen, so enthält die hieraus gewonnene Usninsäure mehr oder weniger i-Usninsäure und zeigt im ungünstigsten Falle, d. h. wenn die fragliche Säure aus gleichen Mengen d- und l-Säure besteht, den Schmelzpunkt von 192°—193°. Andere Gemenge dieser Säuren zeigen

[1]) Ann. Chem. 300, 328; 305, 300.
[2]) Das. 310, 241.

dagegen einen Schmelzpunkt, der zwischen 192° und 197°, also dem Schmelzpunkt der i-Säure einerseits und dem (Grenzwert) der d- und l-Säure andererseits, liegt. Enthält indes die *Cl. alpestris* (und das trifft auch für *Cl. silvativa* zu), *Cl. rangiferina* beigemegt und wird die Usninsäure nach dem von Widman befolgten Verfahren mittelst Benzol dargestellt, so zeigt dann die Usninsäure neben einem wechselnden Drehungsvermögen einen bis gegen 20° niederen Schmelzpunkt, welche Erscheinung, wie ich früher schon andeutete, durch einen Gehalt derselben an Atranorin bedingt ist. In einem solchen Falle wird man die Überführung der Usninsäure in ihr Kalium- (oder Natrium)salz nicht wohl umgehen können, wenn man beabsichtigt, mit der Usninsäure allein zu arbeiten.

Cetraria islandica (L.) Ach.

wurde von mir auf der Gerlinger Höhe zwischen Leonberg und Schloß Solitude gesammelt und ergab als Bestandteile Protocetrarsäure (s. unten) und eine bei 106°—107° schmelzende Säure, welche die Zusammensetzung der α-Lichesterinsäure hatte und sich bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid fast quantitativ in diese Säure verwandelte. Die gleiche Zusammensetzung hatte die aus der Wunsiedler Flechte früher[1]) dargestellte „Lichesterinsäure", und war somit völlig ausgeschlossen, daß die bei 122° schmelzende α-Lichesterinsäure aus der ersteren durch Aufnahme von Wasser unter dem Einflusse von Kalium- oder Natriumhydroxyd entstanden sein konnte.

Verschieden von diesen Säuren war jedoch die Säure, welche früher[2]) wiederholt aus der aus Stuttgart bezogenen Cetrarie gewonnen wurde und welche wohl nach der Formel $C_{18}H_{30}O_4$ zusammengesetzt war. Diese Säure schmolz bei 108°—109° und ging bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid fast quantitativ in eine bei 124° schmelzende Säure über, welche ohne Zweifel mit der von Sinnhold[3]) untersuchten „Lichesterinsäure" identisch ist. Die früher ausgesprochene Vermutung, daß dieser Übergang vielleicht

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 547.
[2]) Das. 57, 303.
[3]) Arch. f. Pharmacie 236, 504.

auf einer Beseitigung einer Beimengung beruhe, hat sich bei nochmaliger Prüfung des Gegenstandes als unzutreffend erwiesen, indem die bei 108°—109° schmelzende Säure auch nicht die geringste Spur einer Beimengung erkennen ließ. Diese Säuren unterscheiden sich nun leicht von einander, indem die bei niedriger Temperatur schmelzenden Säuren in Form ihres Kaliumsalzes Kaliumpermanganat sofort reduzieren und mit Salmiaklösung kaum kristallisierbare, leicht lösliche Ammoniumsalze geben, während die Kaliumsalze der beiden höher schmelzenden Säuren, der Lichesterinsäure vom Schmelzpunkt 124° und der α-Lichesterinsäure vom Schmelzp. 122°, sich gegen das genannte Oxydationsmittel ziemlich resistent verhalten und mit Salmiaklösung sofort die gut kristallisierenden Ammoniumsalze geben.

Wenn die in fraglicher Cetrarie präformierten Säuren als Protosäuren bezeichnet werden, so sind hiernach als „Lichesterinsäuren" im wesentlichen vier Säuren zu unterscheiden, nämlich Protolichesterinsäure vom Schmelzp. 108°—109°, Lichesterinsäure vom Schmelzp. 124°, Proto-α-lichesterinsäure vom Schmelzp. 106°—107° und α-Lichesterinsäure vom Schmelzp. 122°. Davon wurde die Lichesterinsäure von Schnedermann und Knop, die α-Lichesterinsäure von Hilger und Buchner entdeckt, aber anscheinend noch nicht rein erhalten, wie aus den Schmelzpunktsangaben derselben wohl hervorgeht.

Während ich mit dieser Untersuchung beschäftigt war, erschien eine Mitteilung von Zopf[1]), in welcher unter „Protolichesterinsäure" eine Säure verstanden wird, welche beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder beim Kochen mit Alkohol in die Lichesterinsäure von Sinnhold, d. i. die Lichesterinsäure von Schnedermann und Knop übergehen soll. Diese Säure ist jedoch nichts anderes als Proto-α-lichesterinsäure und der erwähnte Übergang, trotz der von Zopf gegebenen gesperrten Schrift, völlig ausgeschlossen.

Da ich die Vermutung aussprach, daß vielleicht Kalium- oder Natriumhydroxyd, wenn mit der anfänglichen Säure neutralisiert, verändernd auf diese Säure einwirken möchten, so

[1]) Ann. Chem. 324, 39.

wurde jetzt, um diese Vermutung näher zu prüfen, die fragliche Säure ohne jede Anwendung von Alkali dargestellt. In Anwendung kam eine im Jahre 1902 wiederholt von Duvernoy in Stuttgart bezogene Flechte, sowie eine von Bernhardi in Leipzig erhaltene. Diese verschiedenen Proben, die nach mehrmonatlichen Zwischenräumen in einer Menge von je 1—2 kg bezogen wurden, enthielten nur eine „Lichesterinsäure", nämlich Proto-α-lichesterinsäure. Zur Extraktion kamen in der Regel je ca. 120 g der grob zerkleinerten Flechte und erfolgte die Extraktion mit Äther von 0,72 spez. Gew. Nach je 10—12 Stunden wurde die extrahierte Flechte gegen frische gewechselt und nach 4 solchen Wechselungen auch der Äther, der nun auf ca. 80 ccm (von anfänglichen 300 ccm) abdestilliert wurde. Nachdem die so konzentrierte Ätherlösung bei etwa 10° 12 Stunden lang stehen geblieben war, wurde sie von der abgeschiedenen Protocetrarsäure abgesaugt, diese noch mit etwas Äther nachgewaschen und sodann die gesamte Ätherlösung bei 40° in einem Becherglase verdunstet, bezw. der Rückstand bei dieser Temperatur ausgetrocknet. Der nunmehrige Rückstand wurde in der geringsten Menge Benzol von 60° gelöst, diese Lösung bei der gleichen Temperatur filtriert und dann mit 4—5fachen Volumen Ligroïn vermischt. Dabei scheidet sich die gesuchte Säure flockig ab, während harzige, braungefärbte und andere Körper in Lösung bleiben. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abgesaugt und noch mit etwas Ligroïn nachgewaschen. Dieser Niederschlag wird nun in der geringsten Menge Eisessig bei 80° gelöst und bei dieser Temperatur oder auch bei 50°—60° filtriert. Die Säure kristallisiert beim Erkalten sofort. Nach 12 Stunden werden die Kristalle von der Mutterlauge abgesaugt, dann von neuem in Eisessig von 80° gelöst, und wenn nötig, die Lösung filtriert. Die nun erhaltene Kristallisation wird in Äther gelöst, diese Lösung mit Tierkohle vollkommen entfärbt und dann durch Destillation so weit konzentriert, daß sich Kristalle der Säure eben beginnen auszuscheiden. Dann wird die ganze Masse in ein Becherglas gebracht und das Lösungsmittel bei einer 40° nicht überschreitenden Temperatur vollständig beseitigt. Der Rückstand wird in heißem Eisessig gelöst, wobei eine vollkommen klare Lösung erfolgt und dann dieselbe kristallisieren

gelassen. Sollten sich aber in der Lösung ein paar Flocken zeigen, was selbst beim subtilsten Arbeiten mit dieser Säure dann und wann vorkommen kann, so würde dieselbe vor der Kristallisation in der Wärme zu filtriren sein.

Das gleiche Ziel erreicht man übrigens auch, wenn man diese Säure nach dem früher von mir angegebenen Verfahren darstellt, also die ätherische Extraktionslösung mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonatlösung behandelt. Anstatt des letzteren kann man auch Natriumbikarbonat, und anstatt Eisessig, Benzol zum Reinigen und Kristallisieren der fraglichen Säure nehmen.[1]) Indes ziehe ich in diesem Falle Eisessig dem Benzol vor.

Die Proto-α-lichesterinsäure enthält weder Kristallwasser, noch hygroskopisches Wasser; es zeigt daher die lufttrockne Substanz weder im Exsikkator noch beim Schmelzen Verlust.

A) Säure aus Stuttgarter Flechte.

I. 0,2085 g, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,494 g CO_2 und 0,1695 g H_2O.

B) Säure aus Leipziger Flechte.

II. 0,223 g, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,545 g CO_2 und 0,1895 g H_2O.

III. 0,224 g, nach dem früheren Verfahren mit Kaliumbikarbonat u. s. w. dargestellt, gaben 0,546 g CO_2 und 0,1895 g H_2O.

Diese Resultate führen für die Proto-α-lichesterinsäure zur Formel $C_{18}H_{30}O_5$.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	66,20	66,20	66,65	66,47 %
H	9,27	9,33	9,50	9,45 „ .

Die Proto-α-lichesterinsäure bildet hübsche farblose, atlasglänzende Blättchen, löst sich leicht in heißem Eisessig, heißem Benzol, in Äther oder Chloroform, wenig in kaltem Eisessig,

[1]) In dieser Weise stellte Zopf unter anderem auch seine „Protolichesterinsäure" dar, also nach einem Verfahren, welches sich von dem von mir angewandten im Grunde genommen nicht unterscheidet. Wenn nun Zopf behauptet, ich sei bei der bezüglichen Darstellung „gewaltsam" verfahren, so verstehe ich nicht, daß derselbe seine Säure doch im Wesentlichen nach meinem Verfahren darstellte. Übrigens übersieht Zopf, daß zu meiner zweiten Untersuchung hauptsächlich α-Lichesterinsäure vorlag.

kaltem Benzol, kaum in Ligroïn, nicht in Wasser. Die chloroformische Lösung zeigt bei $c = 2$, $t = 15^0$ $[\alpha]_D = +13{,}8^0$. Salkowski[1]) fand bei $c = 2{,}23$, $t = 19{,}5^0$ $[\alpha]_D = +12{,}1^0$. Die in derben Blättchen kristallisierte Säure schmilzt bei 106°—107°, in der Regel bei 106°. Wird die Säure aus heißem Eisessig durch Zusatz von heißem Wasser gefällt, wobei sie sich in dünnen Blättchen abscheidet, so zeigt sie dann einen bis zu 2°—3° niedrigeren Schmelzpunkt. Die alkoholische Lösung rötet blaues Lackmuspapier. Wurde die alkoholische Lösung mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge neutralisiert, so berechnete sich daraus das Molekulargewicht der Säure im Mittel zu 323, während sich nach obiger Formel 326 ergibt. Die fragliche Säure ist einbasisch.

Das Kaliumsalz wurde durch Sättigung der Säure mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd erhalten und beim Verdunsten der Lösung als farbloser durchscheinender Rückstand gewonnen, der sich leicht in Wasser löste und der beim Kochen etwas schäumte. Indes scheidet sich beim längeren Stehen der wäßrigen, mäßig verdünnten Lösung immer etwas Säure in länglichen Blättchen ab.

Ammoniumsalz. Wird die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes mit einer gesättigten wäßrigen Salmiaklösung vermischt, so scheidet sich bald das Ammoniumsalz als gelatinöse durchscheinende Masse ab, die aber nach einigen Stunden ganz undurchsichtig, weiß wird. Unter dem Mikroskop bemerkt man dann, daß diese Masse aus zarten, länglichen Blättchen besteht. Das Salz läßt sich indes weder von der Mutterlauge abfiltrieren, noch absaugen. Bringt man ganz wenig Wasser hinzu, so verschwindet die Kristallisation wieder, die Masse wird durchscheinend und geht schließlich bei weiterem Zusatz von Wasser in eine Lösung über. Nicht selten scheiden sich aber bei dieser Verdünnung längliche Blättchen ab, die indes von vorerwähnten verschieden sind und aus freier Säure bestehen.

Baryumsalz. Wird die wäßrige Auflösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum vermischt, so bildet sich ein weißer flockiger Niederschlag des Baryumsalzes, das sich mit kaltem

[1]) Ann. Chem. 324, 41.

Wasser gut auswaschen läßt. Dieses Salz ist in Wasser völlig unlöslich.

0,5235 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,1555 g SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{18}H_{29}O_5)Ba$:	Gefunden:
Ba	17,39	17,31 %.

Das Silbersalz, durch Fällung des Kaliumsalzes mit verdünnter alkoholischer Lösung von Silbersalpeter erhalten, ist ein weißer amorpher, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag.

0,165 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0408 g Ag.

	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_5Ag$:	Gefunden:
Ag	24,91	24,73 %.

Methylester. Wird das vorgenannte Salz mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung behandelt, so scheidet sich sofort Jodsilber ab und bildet sich der betreffende Ester. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Äther aufgenommen, diese Lösung zur Beseitigung von wenig freier Säure mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen und dann verdunstet. Der dabei bleibende farblose ölige Rückstand kristallisiert bald. Durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig wird der Ester gereinigt und dabei in atlasglänzenden farblosen Blättchen vom Schmelzp. 33° erhalten. Der Methylester löst sich sehr leicht in heißem Eisessig, in Alkohol, Aceton, Äther und Chloroform, nicht in Wasser.

0,2075 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,5075 g CO_2 und 0,176 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{29}O_5.CH_3$:	Gefunden:
C	67,00	66,70 %
H	9,47	9,49 „ .

Die Proto-α-lichesterinsäure zeigt sich in Form ihres neutralen Kaliumsalzes sehr beständig, sodaß man die Lösung dieses Salzes beliebig abdampfen kann, ohne damit die Säure zu verändern, obgleich diese Lösung Kaliumpermanganat sofort reduziert. Das Kaliumsalz der Flechtensäure hat übrigens die Eigentümlichkeit, in seiner wäßrigen Lösung die äquivalente Menge Proto-α-lichesterinsäure beim Kochen zu lösen, die sich auch, wenn das Kochen der Lösung sehr kurze Zeit

dauert, unverändert wieder abscheidet. Allein wenn das Kochen längere Zeit, z. B. eine Stunde lang fortgesetzt wird, so scheidet sich nun eine Säure ab, die zum Teil aus α-Lichesterinsäure besteht und dem entsprechend bei höherer Temperatur als 106°—107°, in der Regel zwischen 113° und 118° schmilzt. Das Kaliumsalz dieser veränderten Säure gibt dann in wäßriger Lösung auf Zusatz von Salmiaklösung mehr oder weniger Kristalle von α-lichesterinsaurem Ammonium.

Die Proto-α-lichesterinsäure erleidet keine Veränderung, wenn deren Auflösung in Alkohol oder Benzol 4 Stunden lang gekocht oder deren Auflösung in Eisessig 4 Stunden lang auf 85° erhitzt wird. Ingleichen erleidet diese Säure keine Veränderung beim Kochen der ätherischen Lösung, wie lange auch dieses Kochen fortgesetzt werden mag. Wird die reine Säure für sich einer Temperatur von 70°—80° 10 Stunden lang ausgesetzt, so schmilzt dieselbe nach wie vor bei 106° bis 107°, löst sich vollkommen klar in heißem Eisessig und ist noch völlig unverändert.

Dagegen ist die Proto-α-lichesterinsäure im hohen Grade veränderlich, wenn sie nicht absolut rein diesen Temperaturen, sei es nun für sich oder auch in Lösung ausgesetzt wird. Zudem scheint es, daß bei den Lösungen auch deren Konzentration mit ins Spiel kommt. Wird z. B. die benzolische Lösung der reinen Säure auf dem Sandbade konzentriert, so tritt, wenn die Abscheidung der Proto-α-lichesterinsäure beginnt, zugleich der Moment ein, in welchem sich diese Säure teils in Dilichesterinsäure, teils in α-Lichesterinsäure verwandelt. Diese Verwandlung bemerkt man sehr eklatant auch bei der Ätherlösung. Wird diese auf dem durch Dampf geheizten Sandbad so weit konzentriert, daß die Lösung dickflüssig erscheint, so erstarrt bald der Rückstand zu einer festen Masse und besteht dann im Wesentlichen aus Dilichesterinsäure und α-Lichesterinsäure. Bisweilen wird diese Masse so hart, daß sie von heißem Eisessig kaum angegriffen wird. Es empfiehlt sich dann, diese Masse in Äther zu lösen und die Lösung an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten zu lassen, ehe man zur Abscheidung der entstandenen Dilichesterinsäure mit Eisessig kommt.

Wird bei der Darstellung der Proto-α-lichesterinsäure aus der Flechte mittels Äther so verfahren, daß man die Äther-

lösung zur Extraktdicke, sei es auch im Vakuum, verdunstet, so kann man sicher sein, daß man nicht diese Säure, sondern anstatt dieser mehr oder weniger α-Lichesterinsäure erhält.

Wird die Proto-α-lichesterinsäure mit 4 Tln. Barythydrat und der nötigen Menge Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht, so tritt keine wesentliche Veränderung derselben ein. Beim längeren Kochen aber geht die Säure zum Teil in α-Lichesterinsaure über und dann bildet sich auch etwas Lichestronsäure. Letztere Säure bildet sich ausschließlich, wenn die Proto-α-lichesterinsäure 6 Stunden lang mit der 20—30fachen Menge 10%iger Kalilösung am Rückflußkühler gekocht wird. Die dann erkaltete Lösung wird mit Salzsäure übersättigt und mit Äther extrahiert, welcher die Säure bei der Destillation kristallinisch zurückläßt. Die aus heißem Eisessig umkristallisierte Säure, welche bei 80° schmolz, gab bei der Analyse folgendes:

0,2193 g Substanz, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,5475 g CO_2 und 0,2045 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_4$:	Gefunden:
C	67,94	68,08 %
H	10,74	10,43 „ .

Außer Kohlensäure und Lichestronsäure bildet sich bei fraglicher Zersetzung der Proto-α-lichesterinsäure keine weitere Substanz. Zopf beobachtete diese Zersetzung bei seiner Säure nicht, was wohl nur dem Umstand zuzuschreiben ist, daß er das Kochen der Lösung nur 6 Minuten lang fortsetzte. Dabei soll sich eine höchst geringe Menge eines kaum gefärbten Harzes gebildet haben, das seine Entstehung wohl nur einer Verunreinigung der fraglichen „Protolichesterinsäure" verdankte.

Wird die Proto-α-lichesterinsäure mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang auf 85° erhitzt, so verwandelt sie sich bis auf minimale Mengen, welche in Dilichesterinsäure übergehen, in die α-Lichesterinsäure. Diese Säure habe ich schon früher beschrieben und den damaligen Angaben nur weniges hinzuzufügen.

Die in der oben angegebenen Weise erhaltene Säure gab bei der Analyse:

0,2215 g, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,5375 g CO_2 und 0,1875 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:
C	66,20	66,18 %
H	9,27	9,48 „.

$[\alpha]_D$ wurde bei $c = 2$ in chloroformischer Lösung bei 15°, wie früher, zu + 27,9° gefunden. Das Drehungsvermögen der α-Lichesterinsäure ist also doppelt so groß wie das der primären Säure. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes entfärbt Kaliumpermanganat erst nach einiger Zeit. Die Auflösung der Säure in Eisessig kann beliebig lange gekocht werden, ohne daß sich die Säure dabei verändert. Wird die ätherische Lösung der Säure so weit konzentriert, daß die Säure beginnt zu kristallisieren, so erfolgt bei weiterem Erhitzen der konzentrierten Lösung in höherer Temperatur, etwa 60°—80°, nicht die geringste Bildung von Dilichesterinsäure.

Wird ferner die, wie oben angegeben, erhaltene α-Lichesterinsäure 6 Stunden lang mit 20—30 Tln. 10 %iger Kalilauge gekocht, so zerfällt diese Säure in Kohlensäure und Lichestronsäure, welche letztere in gleicher Weise, wie oben angegeben, aus der Lösung abgeschieden wurde.

0,2040 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,5055 g CO_2 und 0,1965 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_4$:	Gefunden:
C	67,94	67,58 %
H	10,74	10,75 „.

Man wird wohl annehmen können, daß sich bei dieser Reaktion, ähnlich wie früher bei der durch Barythydrat bedingten, erst Lichestron, das Lakton der Lichestronsäure bildete, und daß dieses im vorliegenden Falle sofort durch Aufnahme von Wasser in die betreffende Säure überging.

Dilichesterinsäure.

Diese Säure habe ich früher[1]) schon beobachtet, glaube aber, daß deren Menge damals bei der Darstellung der

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 359.

α-Lichesterinsäure zum größeren Teile entstand, da die Destillation der Ätherlösung, welche durch Dampf in einer kupfernen Blase erfolgte, nicht in ihrem Gange genau verfolgt werden konnte.

Die oben erwähnte, von mir gesammelte Flechte, enthielt übrigens keine Spur von Dilichesterinsäure, und zweifelhaft mußte es gelassen bleiben, ob die von Bernhardi bezogene Flechte diese Säure enthielt. Dagegen enthielt die Stuttgarter Flechte tatsächlich etwas von dieser Säure, welche beim Fällen der Benzollösung durch Ligroïn gelöst blieb, und dieser Lösung, nachdem sie noch mit etwa dem gleichen Volumen Äther vermischt war, durch Kaliumbikarbonatlösung entzogen werden konnte. Dabei bildete sich das Kaliumsalz dieser Säure als eine flockige Abscheidung, aus welcher dann die Säure selbst mittels Salzsäure und Äther abgeschieden wurde. Am besten wird diese Säure aus der Proto-α-lichesterinsäure dargestellt, in der Art, daß die ätherische Lösung derselben, zum dicken Sirup konzentriert, auf 60°—80° erwärmt wird. Nach 1—2stündigem Erhitzen wird noch etwas Äther hinzugegeben, sodaß eine leicht bewegliche Lösung entsteht und diese Lösung bei 40°—50° verdunstet. Erwärmt man nun den Rückstand mit Eisessig, so löst dieser die noch vorhandene Proto-α-lichesterinsäure und die entstandene α-Lichesterinsäure heraus und läßt die Dilichesterinsäure ungelöst, welche nach dem Auswaschen mit Eisessig von neuem in Äther gelöst wird. Diese Lösung wird, wenn nötig, klar filtriert, zu einem mäßig dicken Sirup abgedunstet und dann in dünnem Strahle in Eisessig eingetragen. Dabei scheidet sich die Dilichesterinsäure in weißen Fäden ab, die nach dem Beseitigen des Eisessigs und Auswaschen mit kaltem Wasser ein fädiges Gewirr darstellt, das große Ähnlichkeit mit Cellulose hat, wie solche zu Filtrierzwecken dient. Die lufttrockne Substanz enthält Wasser, das bei 120° vollständig entweicht.

0,2122 g gaben bei 120° 0,0255 g H_2O.

0,1867 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,452 g CO_2 und 0,1525 g H_2O.

	Berechnet für $C_{36}H_{40}O_{10} + 3H_2O$:	Gefunden:
$3H_2O$	12,11	12,01 %.

	Berechnet für $C_{36}H_{60}O_{10}$:	Gefunden:
C	66,20	66,02 %
H	9,27	9,55 „ .

Meine früheren Angaben über diese Säure habe ich dahin zu ergänzen, daß sich diese Säure, in der eben angegebenen Weise dargestellt, in Benzol leicht löst, wenig in Ligroïn und kaum in Petroläther. In Äther löst sich die Säure leicht auf. Trotz dieser Löslichkeit in Äther oder Benzol scheidet sie sich etwas mit ab, wenn die Proto-α-lichesterinsäure aus diesen Solventien kristallisiert, dagegen bleibt sie vollständig in Lösung, wenn die Benzollösung mit Petroläther oder Ligroïn vermischt wird.

β- und γ-Lichesterinsäure.

Es wurde früher außer der α- noch eine β-Lichesterinsäure beobachtet, die sich von der ersteren nur dadurch unterscheiden sollte, daß sie mit Ammoniak ein leichtlösliches unkristallisierbares Salz bilde. Eine Probe dieser Säure, welche von meiner früheren Untersuchung herrührte, ergab aber, daß sich diese Säure so zu Ammoniak verhält wie die α-Säure. Ohne Zweifel wurde die damalige Beobachtung an der Proto-α-lichesterinsäure gemacht, welche Säure dann in α-Lichesterinsäure überging, ohne daß dieser Übergang beobachtet wurde. Wie dem auch sein mag, tatsächlich ist die β-Lichesterinsäure zu streichen.

Was dann die γ-Lichesterinsäure betrifft, so tritt auch diese Säure anfänglich in einer gegen 108° schmelzenden Form auf, welche als Proto-γ-lichesterinsäure zu bezeichnen wäre Indes hoffe ich, beide Säuren mit der α-Lichesterinsäure bezw. Proto-α-lichesterinsäure nochmals vergleichen zu können, indem mir weiteres Material vom Brocken in Aussicht gestellt ist.

Nachdem das Vorstehende schon niedergeschrieben war, erschien eine Abhandlung von R. Böhme[1]) über Lichesterinsäure, in welcher Mitteilung behauptet wird, es existiere nur eine Lichesterinsäure vom Schmelzp. 124°—125°, und von der

[1]) Arch. Pharm. 241, 1.

Formel $C_{19}H_{32}O_4$. Böhme hat seine Säure nach einem Verfahren dargestellt, das allerdings die ursprünglich vorhandene Säure nicht ergeben konnte, sondern eine mehr oder weniger veränderte Substanz. Wiederholt kam die bezügliche Droge, von Caesar & Loretz in Halle bezogen, in Anwendung; die Ätherlösung wurde dann auch mit Kaliumbikarbonat ausgeschüttelt und so eine Säure erhalten, welche wesentlich niedriger schmolz als die in anderer Art erhaltene, auch kein oder nur selten ein kristallinisches Ammoniaksalz ergab und angeblich infolge dessen schwierig in ganz reinem Zustand erhältlich war, während die reine Säure aus fraglicher Droge (von Caesar & Loretz) bei der Analyse 69,93 % C und 10,00 % H ergab.

Ich habe mir nun sofort nach dem Erscheinen jener Mitteilung das von Böhme bezeichnete *Lichen islandicus nat. conc.* von Caesar & Loretz kommen lassen, dasselbe nach meinem oben angegebenen Verfahren extrahiert und die betreffende Säure gereinigt, welche aber nicht die von Böhme angegebene Zusammensetzung besaß, sondern nach der Formel $C_{18}H_{30}O_5$ zusammengesetzt war.

0,228 g Säure, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,552 g CO_2 und 0,1915 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:
C	66,20	66,03 %
H	9,27	9,39 „.

Diese Säure schmolz bei 106°—107° und stimmte überhaupt mit der Proto-α-lichesterinsäure in jeder Weise überein. Ohne Zweifel lag auch Böhme diese Säure vor, und deshalb ist mir ganz unverständlich, daß, wie Böhme behauptet, es nur eine und nach $C_{19}H_{32}O_4$ zusammengesetzte Lichesterinsäure geben soll.

Da ich die Untersuchung der *Cetraria islandica* fortsetze, so darf ich wohl hoffen, die von meinen früheren Lehrern, von Schnedermann und Knop, gewonnene Lichesterinsäure aus fraglicher Flechte von neuem zu erhalten und untersuchen zu können. Unter diesen Umständen lasse ich es auch heute unerörtert, ob jener Säure die Formel $C_{18}H_{30}O_4$ oder $C_{19}H_{32}O_4$ zukomme.

Protocetrarsäure.

Ich hatte gefunden, daß die *Cetraria islandica* nicht die Cetrarsäure enthalte, welche Schnedermann und Knop in dieser Flechte gefunden haben wollten, sondern eine andere Säure, Protocetrarsäure genannt, aus welcher die Cetrarsäure hervorgehe. Gegenüber der von Simon[1]) vertretenen Ansicht, daß jene Cetrarsäure tatsächlich in der fraglichen Flechte enthalten sei, muß ich anführen, daß meine neuere Untersuchung über diesen Gegenstand keinen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der Ansicht Simons ergeben hat, wenn ich auch zugebe, daß früher von mir unter dem Namen Protocetrarsäure zwei verschiedene Substanzen beschrieben wurden, das einemal Protocetrarsäure für sich mit einem Kohlenstoffgehalt von 57,94 % bis 58,03 % und Wasserstoffgehalt von 3,53 % — 3,97 %, das anderemal eine Verbindung von dieser Säure mit Fumarsäure und einem Kohlenstoffgehalt von 55,44 % — 56,15 % und Wasserstoffgehalt von 3,56 % — 3,86 %. Durch lang andauernde Extraktion der Flechte mit Äther läßt sich die Protocetrarsäure bezw. die Verbindung derselben mit Fumarsäure so weit entziehen, daß die Flechte dann beim 6stündigen Auskochen mit Alkohol an diesen nur noch Spuren von Flechtensäure abgibt, die aber im Wesentlichen mit der durch Äther extrahierten übereinstimmt. In solcher Weise wurden aus 80 g Flechte 2,72 g = 3,4 % Protocetrarsäure (bezw. diese Säure in Verbindung mit Fumarsäure) erhalten, welche in den einzelnen Fraktionen einen Gehalt von 0,2 % — 0,7 % Methoxyl gab. Da sich aber aus diesen Fraktionen das für die Cetrarsäure von Simon so charakteristische saure Kaliumsalz nicht darstellen ließ, so liegt der Gedanke nahe, daß der sehr geringe Methoxylgehalt, den die Rohsäure zeigt, auf einer Beimengung einer noch unbekannten Substanz beruhe. Ich muß mich jedoch für jetzt auf diese Andeutungen beschränken, indem ich hoffe, in Bälde die bezügliche Untersuchung zum Abschluß und dann zur Veröffentlichung bringen zu können.

---

[1]) Arch. Pharm. 240, 521.

Cetraria juniperina (L.) Ach.

Diese Spezies zerfällt nach Sydow in zwei Varietäten, nämlich in *C. junip. α) genuina* Kbr. = *C. junip. var. terrestris* (Schaer.) und *C. junip. β) alvarensis* Fr. = *C. junip. var. tubulosa* (Schaer.). Beide Varietäten verdankte ich seiner Zeit von Ahles und fand in denselben Usninsäure (d. i. l-Säure), Chrysocetrarsäure und Vulpinsäure. Durch ein Versehen wurde damals[1]) angeführt, daß die beiden vorliegenden Varietäten mit der früher untersuchten *Cetraria juniperina var. pinastri* (*Cetraria pinastri* Scop.) identisch sei. Zopf[2]) behauptet nun, daß mir überhaupt nur die letztere Flechte vorgelegen sei, eine Behauptung, die wohl durch die irrtümliche Identitätserklärung bedingt war, jedoch einer sachlichen Begründung völlig entbehrt. Zopfs Behauptung ist daher gegenstandslos. Übrigens bestätigt Zopf in seiner neueren Mitteilung das, was schon mehrere Jahre vorher durch mich bekannt wurde. Allerdings habe ich die „Cetrarialsäure" von Zopf nicht beobachtet, allein die Natur und die Existenz dieser Säure scheinen mir im hohen Grade problematisch zu sein, nicht nur deshalb, weil diese Säure nur in mikroskopisch kleiner Menge erhalten worden war und deshalb wohl kaum genügend gereinigt werden konnte, sondern auch, als die Formen, welche Zopf für die Cetrarialsäure angibt und verzeichnet, die Usninsäure bisweilen auch annimmt, wenn sie aus gefärbten Lösungen und überhaupt mit färbenden Substanzen sich abscheidet. Jedenfalls reichen die von Zopf gemachten Angaben nach meiner Ansicht nicht aus, um daraus die Individualität der „Cetrarialsäure" zweifellos erkennen zu lassen.

Parmelia conspersa (Ehrh.) Ach. =
Imbricaria conspersa Kbr.

Zopf[3]) erhielt aus dieser im Grödner Tale gesammelten Flechte größere Mengen Usninsäure (d-Usninsäure), etwas Salazinsäure, und in sehr kleiner Menge eine Säure, welche er für Stereocaulsäure, d. i. Usnetinsäure hält. Ich meinerseits[4])

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 306.
[2]) Ann. Chem. 324, 59. [3]) Das. 297, 282.
[4]) Dies. Journ. [2] 57, 435.

fand in dieser Flechte, welche ich in schönen Exemplaren von v. Ahles erhielt, der sie bei Heidelberg auf Granit gesammelt hatte, neben d-Usninsäure sehr kleine Mengen einer in Äther sehr schwer löslichen Säure, von der es unentschieden gelassen werden mußte, ob sie Salazinsäure sei oder nicht.

Die zu gegenwärtiger Untersuchung dienende Flechte wurde in einer Menge von ca. 300 g bei Wildbad auf Granitblöcken gesammelt. Dieselbe war reichlich fruchtend und gab an Äther eine Säure ab, deren Kaliumsalz sich beim Waschen dieser Lösung mit Kaliumbikarbonatlösung flockig abschied, während d-Usninsäure fast vollständig neben etwas Farbstoff und Wachs im Äther gelöst blieb.

Die Kaliumbikarbonatlösung samt der Ausscheidung aus derselben wurde mit Salzsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und der dann bei der Destillation der Ätherlösung hinterbleibende kristallinische Rückstand mit Chloroform behandelt, um einen kleinen Rückhalt von d-Usninsäure zu beseitigen. Der nunmehrige Rückstand wurde in heißem Alkohol gelöst, aus welchem sich dann beim Erkalten die fragliche Substanz in kleinen Kristallen abschied, die eine neue Säure darstellten, welche Conspersasäure genannt werden mag.

Die Conspersasäure besteht aus kugligen kleinen Aggergaten, die bei 580facher Vergrößerung, aus Nädelchen bestehend erkannt wurden, welche letzteren am Ende schräg abgestumpft sind. Diese Säure beginnt bei etwa 240° sich zu färben und schmilzt bei 252° unter Schäumen. Sie löst sich schwer in heißem Alkohol oder heißem Aceton, kaum in Äther, nicht in Benzol, Ligroïn, Chloroform und Wasser, und schmeckt schwach bitter, etwas kratzend. Die alkoholische Lösung der Säure reagiert deutlich sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid purpurne Färbung. In Ammoniak quillt die Säure auf und löst sich auch in geringer Menge; jedoch findet vollständige Lösung erst auf Zusatz von Wasser statt. Diese Lösung gibt mit Chlorbaryum einen weißen flockigen Niederschlag. Wird die Säure mit einer wäßrigen Lösung von Kaliummonokarbonat gelinde erwärmt, so löst sie sich auf und dann scheiden sich beim Erkalten der Lösung weiße kuglige Massen und Flocken ab, welch letztere sich aber bald in kleine weiße Nadeln umsetzen. Jedoch färbt sich die

darüber befindliche Lösung sehr bald gelb und werden dann die kristallinischen Abscheidungen orangefarbig. Wird die Säure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung in die zwanzigfache Menge kaltes Wasser eingetragen, so scheiden sich allmählich rote Flocken ab, denen aber einige farblose Nädelchen beigemengt sind, welche wohl unveränderte Conspersasäure darstellen.

Die Conspersasäure ähnelt zwar in einigen Punkten der Salazinsäure, erweist sich aber in anderer Beziehung so verschieden davon, daß sie als eine besondere Säure angesprochen werden muß.

Usnetinsäure, deren Vorkommen Zopf in fraglicher Flechte vermutete, wurde in dem von mir untersuchten Material nicht vorgefunden.

Parmelia saxatilis (L.) *var. retiruga* Th. Fr.

Diese Flechte habe ich auf Mauern im Rennbachtale bei Wildbald gesammelt, wo sie in großer Menge angetroffen wird. Die Ätherlösung schied bei der Extraktion zunächst eine Kristallisation (A) ab, gab dann an Kaliumbikarbonatlösung die Säuren (B) ab und hinterließ bei der Destillation einen halbkristallinischen Rückstand, aus welchem reichliche Mengen Atranorin abgeschieden werden konnten.

Die Kristallisation A gab bei der Behandlung mit Kaliumbikarbonat an dieses eine Säure ab, welche sich als Protocetrarsäure erwies, während kleine Mengen von Atranorin ungelöst blieben.

Die Säuren B ließen sich durch Erwärmen mit Aceton in einen darin leichtlöslichen und einen darin nahezu unlöslichen Anteil zerlegen, welch letzterer aus Protocetrarsäure bestand. Der leichtlösliche Teil wurde wiederholt mit Aceton in der Art kristallisiert, daß die sich zuerst abscheidenden Blättchen weggenommen wurden, sobald sich die Lösung milchig zu trüben begann. Auf solche Weise gelang es, eine in Aceton sehr leichtlösliche Säure zu beseitigen, die sich mit Eisenchlorid blauviolett färbt. Die wiederholt aus verdünntem Aceton umkristallisierte Säure, von mir Saxatsäure genannt, bildet farblose, bei 115° schmelzende Blättchen, deren alkoholische Lösung deutlich sauer reagiert, indes mit Eisen-

chlorid keine Färbung gibt. Die Saxatsäure löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Äther, nicht in Wasser, und kristallisiert wasserfrei.

0,1284 g bei 80° getrockneter Substanz gaben 0,3015 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.

Mit Bezug auf die folgende Bestimmung leite ich für die Saxatsäure die Formel $C_{25}H_{40}O_8$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,04	64,03 %
H	8,62	8,51 „.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Saxatsäure mit gelblicher Farbe, welche beim Erwärmen braun wird. In einfach kohlensauren Alkalien löst sich die Säure zwar bei gewöhnlicher Temperatur farblos, allein beim Erwärmen werden diese Lösungen gelblich. In Ammoniak löst sich die Säure ebenfalls farblos; diese Lösung gibt mit Chlorbaryum einen voluminösen amorphen Niederschlag, der sich wenig in kaltem Wasser löst. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei und gibt beim Erhitzen Fettgeruch aus.

0,0369 g bei 100° getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen 0,0141 g SO_4Ba.

	Berechnet nach $C_{25}H_{38}O_8Ba$:	Gefunden:
Ba	22,7	22,5 %.

Parmelia saxatilis var. omphalodes (L.) Fr.

Zur Ergänzung meiner früheren Mitteilung über diese Flechte[1]) möchte ich bemerken, daß ich die Luisenburg bei Wunsiedel im Juni 1902 besuchte, aber bei meinen Wanderungen durch diese grotesken Granitablagerungen die fragliche Flechte nicht bemerken konnte. Zwar sind die Granitblöcke, die dort über- und durcheinander lagern, mehrfach mit Flechten bedeckt, allein man bemerkt von *P. saxatilis* nur die Varietäten *retiruga* und *sulcata* und außerhalb des Felsenmeeres noch die Varietät *panniformis*. Dagegen gelang es mir, diese Flechte in einer Gesamtmenge von 35 g auf einer alten Mauer (Granit) im Rennbachtale bei Wildbald zu sammeln. Die Ätherlösung, welche bei der Extraktion dieser

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 552.

Flechte erhalten wurde, gab an eine wässerige Lösung von Kaliumbikarbonat zwei Säuren ab und enthielt dann noch neben färbender Materie Atranorin.

Die in die Kaliumbikarbonatlösung übergegangenen Säuren wurden mit Salzsäure abgeschieden und mit wenig Äther behandelt, wobei eine Säure in der Hauptsache ungelöst blieb, welche sich auch in heißem Alkohol sehr schwer löste und daraus allmählich in kleinen weißen Nadeln kristallisierte. Ihre alkoholische Lösung färbte sich mit wenig Eisenchlorid purpurrot. Anscheinend ist diese Säure mit Protocetrarsäure verwandt, wenn nicht damit identisch.

Die Atherlösung, aus welcher sich bei deren längerem Stehen die vorbezeichnete Säure abschied, gab dann bei ihrer Verdunstung eine weißliche Kristallmasse, die von der Mutterlauge getrennt, sich unter dem Mikroskop als Aggregate kleiner konzentrisch gruppierter Blättchen zu erkennen gab. Diese Säure wurde einige Male aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und stets in Blättchen erhalten, welche bei 115° schmolzen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung gaben. Offenbar war diese Säure nichts anderes als Saxatsäure. Lobarsäure im Sinne von W. Knop[1]) wurde in diesem Material nicht beobachtet.

Parmelia cetrata Ach.

Diese Flechte wurde auf javanischen Chinarinden gesammelt und von Hrn. Dr. A. Zahlbruckner als diese Art bestimmt. Allerdings war diese Flechte apothecienfrei. Diese Flechte zeigt nun die Eigentümlichkeit, daß, wenn sie mit Wasser befeuchtet wird und nicht schnell getrocknet werden kann, deren Thallus rostfarbig wird. Auch im Herbar nimmt diese Flechte allmählich die rostfarbene Färbung an. Diese Farberscheinungen beruhen nun offenbar auf dem Gehalt einer Säure, die ich Cetratasäure nennen möchte. Wird die Flechte mit Äther extrahiert, so geht diese in den Äther über und kann demselben durch eine wässerige Kaliumbikarbonatlösung bequem entzogen werden. Die Kalilösung wird dann mit Salzsäure übersättigt

[1]) Chem. Centralbl. 1872, S. 172.

und die ausgefällte Säure durch Umkristallisieren aus verdünntem heißen Alkohol gereinigt.

Die Cetratasäure kristallisiert in kleinen weißen sechsseitigen Nadeln, welche an den Enden schräg abgestumpft sind und bei 178°—180° unter Aufschäumen schmelzen. Die alkoholische, sauer reagierende Lösung gibt mit Chlorkalklösung keine Färbung, wird dagegen durch wenig Eisenchlorid purpurrot gefärbt. Die Cetratasäure löst sich sehr schwer in Äther, leichter dagegen in Alkohol, nicht in Benzol, Ligroïn oder Wasser. Sie schmeckt bitter, jedoch macht sich dieser Geschmack erst nach einigen Sekunden bemerkbar.

In konzentrierter Kalilauge löst sich die Cetratasäure mit gelber Farbe, die bald braun wird, ohne Kristalle abzuscheiden. In Ammoniak quillt die Säure erst zu einer gelben hyalinen Masse auf, die sich allmählich mit gelber Farbe löst. Chlorbaryum gibt in letzterer Lösung keinen Niederschlag. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Cetratasäure mit gelber Farbe, die bei gewöhnlicher Temperatur rasch dunkler, beim Erwärmen blutrot, dann braun wird. Die kaltbereitete Lösung in konzentrierter Schwefelsäure liefert, in die zwanzigfache Menge kaltes Wasser eingetragen, rote amorphe Flocken. In konzentrierter Salpetersäure löst sich die Cetratasäure nicht bei gewöhnlicher Temperatur und bleibt farblos; beim Kochen damit wird sie auch nur wenig verändert.

Die Cetratasäure enthält kein Kristallwasser.

0,1314 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2805 g CO_2 und 0,048 g H_2O.

Hieraus leite ich die Formel $C_{29}H_{24}O_{14}$ für die Cetratasäure ab, welche

	verlangt:	gefunden:
C	58,36	58,21 %
H	4,06	4,08 „ .

Die Cetratasäure ist offenbar mit der Bryopogonsäure verwandt, vielleicht ihr homolog, insofern sie sich von jener in der Zusammetzung durch ein Mehr von CH_2 unterscheidet.

Parmelia perlata (L.) Ach.

Diese an verschiedenen Orten und auf verschiedenem Substrat gesammelte Flechte ergab durchgehends einen Gehalt

an Atranorin neben einer Säure, welche allerdings bisweilen nicht mehr als Spuren betrug. Übrigens wechselt die Säure auch der Qualität nach, wie ich später zeigen werde. Indes möchte ich jetzt schon anführen, daß der früher in dieser Flechte, die auf javanischen Chinarinden gesammelt worden war, gefundene kleine Gehalt von Lecanorsäure[1]) auf einer Beimengung von kleinen Mengen von *Parm. tinctorum* beruhte. Beide Flechten wachsen oft so durch- und übereinander, daß die Absonderung der beiden Arten von einander ganz unmöglich ist. Ferner wurden in der *P. perlata* von südamerikanischen Chinarinden sehr kleine Mengen von Vulpinsäure gefunden; eine Wiederholung der bezüglichen Untersuchung ergab jedoch die Abwesenheit von Vulpinsäure in fraglicher Flechte, so daß wahrscheinlich jener Vulpinsäuregehalt auf eine kleine Beimengung einer anderen, aber der *Parm. perlata* ähnlichen Flechte zurückzuführen sein dürfte.

Parmelia tinctorum Despreaux, Nyl.
= *P. coralloïdea*[2]) Wainio.

In einer früheren Mitteilung[3]) habe ich darauf hingewiesen, daß eine auf javanischen Chinarinden vorkommende und von mir als *Parm. olivetorum* Nyl. angesprochene Flechte stets einen Gehalt an Lecanorsäure zeige, der bis zu 18 % ansteige und betrachtete dann die *Parm. tinctorum* Nyl. nur als eine stark entwickelte *Parm. olivetorum*.[4]) Inzwischen gelang es mir, diese javanische Flechte auch mit Apothecien zu erhalten, die nun allerdings von denen der *Parm. perlata* bezw. der hiesigen *Parm. olivetorum* bedeutend differierten. Herr Dr. A. Zahlbruckner, dem ich diese Flechte vorlegte, erklärte dieselbe bestimmt für *Parm. tinctorum*. Ich bemerke noch, daß ich diese Flechte nicht nur auf javanischen und ostindischen Chinarinden antraf, sondern auch auf Calisayarinden aus Südamerika und daß dieselbe auch aus dieser neuen Provenienz neben Atranorin beträchtliche Mengen Lecanorsäure enthielt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 454.
[2]) Nicht *Parm. coralloïdes*, wie es dies. Journ. [2] 62, 456 heißt.
[3]) Dies. Journ. [2] 57, 411. [4]) Das. 62, 456.

Parmelia olivetorum Nyl.

Die Flechte, welche große Ähnlichkeit mit *Parm. perlata* hat und dieser Spezies auch früher zugeteilt wurde, wurde von dieser Spezies von Nylander hauptsächlich deshalb getrennt, weil deren Markschicht sich mit Chlorkalk rot färbte. Ich habe nun früher eine Flechte, die auf verschiedenen Chinarinden vorkommt, als *P. olivetorum* angesprochen, weil sich deren Markschicht mit Chlorkalk blutrot färbte. Indes sind meine bezüglichen Zweifel, welche ich gleichwohl an der Identität dieser Flechten hatte, durch neues Material als vollkommen begründet erkannt worden (s. unter *P. tinctorum*).

Zopf[1]) wollte gefunden haben, daß die wirkliche *Parm. olivetorum* eine besondere Substanz enthalte, die auch in *Evernia furfuracea* vorkomme, und welche sich mit Chlorkalklösung blutrot färbe. Er nannte diese Säure Olivetorsäure und legte ihr die Formel $C_{27}H_{34}O_8$ bei.

In der Zwischenzeit habe ich nun mehrere Proben von wirklicher *Parm. olivetorum* untersuchen können. So erhielt ich eine Probe von Arnold, welche bei München auf Weißbuchen gesammelt war, und welche neben Atranorin zwar Spuren einer Säure enthielt, die sich aber mit Chlorkalklösung in alkoholischer Lösung nicht im Geringsten färbte. Dagegen gab eine zweite Probe, von Arnold erhalten, die bei München auf Eichen gesammelt war, neben Atranorin tatsächlich eine Säure, welche sich mit wenig Chlorkalklösung intensiv blutrot färbte, jedoch verschieden war von Lecanorsäure und Erythrinsäure.

Später erhielt ich eine größere Menge von fraglicher Flechte von Hrn. Prof. Rieber, der sie bei Ehingen auf Weißbuchen sammelte und welche neben Atranorin zwei Substanzen enthielt, die sich mit Chlorkalklösung blutrot färbten, während die gleiche Flechte, welche ich hier auf Weißbuchen sammeln ließ, wohl neben Atranorin eine Säure enthielt, die sich jedoch indifferent gegen Chlorkalklösung verhielt. Der Unterschied der beiden letzteren Resultate ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß im ersteren Falle die Weißbuchen auf

[1]) Ann. Chem. 313, 341.

Boden sich entwickelt hatten, welcher der Juraformation angehört, während hier als Unterlage Keupersandstein vorhanden ist.

Was die bei Ehingen gesammelte Flechte betrifft, so wurde dieselbe in üblicher Weise mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Kaliumbikarbonat behandelt und dann die erstere auf etwa die Hälfte des anfänglichen Volumens abdestilliert. Da sich bei dieser Konzentration heftiges Stoßen einstellte, so wurde der Körper, welcher sich abgeschieden hatte, sofort durch Absaugen weggenommen und die Ätherlösung weiter konzentriert, was auch glatt von statten ging. Es blieb dabei ein Rückstand, der deutlich Kristalle von Atranorin erkennen ließ, welches durch Abspülen mit wenig kaltem Alkohol von grünem Harz getrennt wurde, nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 187° schmolz und überhaupt in jeder Weise mit dem Atranorin von anderer Herkunft übereinstimmte.

Der vorher erwähnte Körper, welcher das heftige Stoßen der Lösung veranlaßte, wurde aus heißem Eisessig umkristallisiert und erwies sich nun als vollkommen rein. Ich werde diesen Körper Olivetorin nennen. Dieser Körper löst sich leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol und reagiert in dieser Lösung neutral. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid purpurviolett, auf Zusatz von wenig Chlorkalklösung blutrot; letztere Färbung verschwindet jedoch auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung. Wird zur alkoholischen Lösung des Olivetorins heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung gebracht, so scheidet sich dasselbe in zarten weißen Nadeln ab, welche wasserfrei sind und bei 143° schmelzen. Es löst sich in Äther ziemlich schwer, etwa besser in Benzol, namentlich in der Wärme.

In verdünnter Natronlauge löst sich das Olivetorin farblos, jedoch wird diese Lösung beim Erwärmen gelblich. Auch in Ammoniak löst es sich beim Erwärmen gut und erzeugt Chlorbaryum in dieser Lösung bald die Bildung von kleinen Nadeln, welche indes aus Olivetorin bestehen. In Sodalösung löst sich das Olivetorin nicht, ebenso in Kalium- oder Natriumbikarbonatlösung. Mit Barythydrat- sowie mit Baryumperoxydlösung zeigt es zunächst keine Färbung, jedoch nimmt im letzteren Falle

die Lösung allmählich eine grünlichgelbe Färbung an, während die Substanz selbst sich gelblich färbt.

Olivetorsäure.

Meine Bemühungen, diese Säure zu erhalten, waren bei der von Prof. Rieber erhaltenen Flechte von Erfolg. Wurde die betreffende Ätherlösung mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen, so färbte sich diese Lösung schön rot und gab mit Salzsäure eine reichliche Fällung, die in Äther aufgenommen wurde. Bei der Destillation des Äthers hinterblieb sodann ein öliger Rückstand, der beim Erkalten rasch kristallinisch erstarrte. Dieser Rückstand wurde zwischen Fließpapier ausgebreitet und dieses von Zeit zu Zeit mit wenig Weingeist befeuchtet, wodurch amorphe gefärbte Beimengungen beseitigt wurden. Sodann wurde die rückständige Masse noch mit 50%iger Essigsäure durchknetet, dann abgesaugt, hierauf mit wenig Benzol erwärmt, wobei die Säure blendend weiß wurde. Alsdann wurde die Säure noch aus verdünntem Aceton umkristallisiert und dieselbe nun als ein blendendweißes Kristallpulver erhalten, das wasserfrei war und bei 141° schmolz. Zopf gibt für seine Olivetorsäure 141°—142° an.

Die Olivetorsäure löst sich leicht in Äther und in Alkohol und gibt in letzterer Lösung mit Eisenchlorid purpurne Färbung, dagegen mit wenig Chlorkalklösung blutrote Färbung, welche aber auf Zusatz von weiteren Mengen Chlorkalklösung wieder verschwindet. Mit Barythydrat gibt diese Säure, entgegen der Angabe von Zopf, keine Färbung und auch mit Baryumperoxydlösung gibt sie, wenigstens anfangs, keine Färbung, jedoch nehmen die zu unterst gelegenen Partien der Säure allmählich eine grünliche Färbung an, während die oberen sich gelblich färben. Anscheinend beruht die spangrüne Färbung, welche diese Säure mit Baryumperoxyd nach Zopf geben und für diese Säure charakteristisch sein soll, auf einer Beimengung.

Zopf will ferner für diese Säure die Formel $C_{27}H_{34}O_8$ gefunden haben; meine Untersuchung ergab dagegen die Formel $C_{21}H_{26}O_7$, die auch im Weiteren ihre Bestätigung fand.

0,176 g bei 100° getrocknete Säure gaben 0,4165 g CO_2 und 0,1095 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{26}O_7$:	Gefunden: Hesse:	Zopf:		
C	64,57	64,54	65,97	65,97	65,93 %[1]
H	6,71	6,97	7,36	7,04	7,21 „

Wird die Olivetorsäure nach dem Verfahren von Zeisel erhitzt, so bildet sich auch nicht die leiseste Spur Jodalkyl und somit ist diese Säure frei von Alkyloxyl. Die bezügliche Reaktionsflüssigkeit enthielt aber auch keine Spur Orcin oder Betorcinol, sondern eine Säure, welche sich leicht in Äther löste und schwierig in Kristallen zu erhalten war.

Ammoniak löst die Olivetorsäure leicht auf und gibt Chlorbaryum in dieser Lösung einen weißen flockigen Niederschlag, der sich mäßig in kaltem Wasser löst.

0,1492 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0880 g SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{21}H_{25}O_7)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	15,00	14,98 %.

Für heute muß ich mich auf dies Vorstehende beschränken, hoffe aber noch weitere Mengen von dieser Säure darstellen zu können, um dann diese Mitteilung zu ergänzen.

Parmelia olivacea (L.) Ach.

Wiederholt habe ich diese Flechte in Untersuchung genommen, so die, welche teils hier auf Randsteinen in den Weinbergen gesammelt wurde und nur eine Spur Lecanorsäure gab[2]), als auch jene von Calmbach und als *Parm. glabra*[3]) angesprochen, welche bedeutende Mengen Lecanorsäure lieferte. Auch die Varietät *fuliginosa*[4]), welche bei Brand und Heiden auf Laubholz gesammelt wurde, enthielt bedeutende Mengen der genannten Säure.

Im vergangenen Jahre sammelte ich diese Flechte auch auf Steinen (Granit, Buntsandstein) bei Wildbad, die große Mengen von Lecanorsäure enthielt. Das Gleiche war der Fall für dieselbe Flechte, die bei Wildbad auf Weißbuchen angetroffen wurde. Umsomehr wurde ich von dem Resultat über-

[1]) Zu Zopfs Analysen diente ein und dasselbe Präparat, das augenscheinlich nicht rein war, da es sich nach neuerer Mitteilung (Ann. Chem. 321, 57) mit Baryumsuperoxydlösung erst citrongelb, dann spangrün färbte.

[2]) Dies. Journ. [2] 63, 539. [3]) Das. 65, 553. [4]) Das. 62, 452.

rascht, das bei dieser Flechte erzielt wurde, die auf einer Halde bei Feuerbach, die von Bäumen dicht umgeben war, jedoch von der Sonne beschienen werden konnte, in großer Menge anzutreffen war. Die Unterlage war hier Keupersandstein und zwar sogenannter Schilfsandstein. Gegen 400 g kamen zur Extraktion und gab die Ätherlösung an Kaliumbikarbonatlösung nur geringe Mengen von Säure ab. Der Äther wurde, nachdem entsäuert, abdestilliert, wobei ein dunkelbrauner amorpher Rückstand zurückblieb, in dem sich aber bald Kristallbildung einstellte. Durch Kochen mit Wasser gelang es, die kristallisierte Substanz von ihren amorphen harzigen Begleitern zu trennen und durch wiederholte Kristallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle auch rein zu erhalten. Ich nenne diese Substanz Olivaceïn. Dasselbe bildet farblose oder schwachrötliche lange Nadeln, welche bei 156° unter kaum bemerkbarem Schäumen schmelzen und die sich leicht in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Eisessig lösen, auch ziemlich gut in kochendem Wasser, dagegen wenig in kaltem Wasser. Die alkoholische Lösung des Olevaceïns reagiert neutral und färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit wenig Chlorkalklösung blutrot. Ein größerer Zusatz von Chlorkalklösung entfärbt dann diese Lösung. Das Olevaceïn enthält Kristallwasser, welches bei 100° entweicht.

0,1654 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0088 g H_2O.

0,1544 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3575 g CO_2 und 0,095 g H_2O.

Hieraus leite ich für das wasserhaltige Olivaceïn die Formel $C_{17}H_{22}O_6 + H_2O$, für das wasserfreie $C_{17}H_{22}O_6$ ab.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_6 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,29	5,33 %.
	$C_{17}H_{22}O_6$:	
C	63,31	63,14 „
H	6,88	6,88 „

Was ferner die Säure dieser Flechte betrifft, so wurde dieselbe aus der Kaliumbikarbonatlösung mit Salzsäure abgeschieden und sodann in Äther aufgenommen, welcher nun bei der Destillation einen schwarzbraunen öligen Rückstand hinterließ, der jedoch bald kristallinisch erstarrte. Die feste Masse wurde zwischen Fließpapier lose ausgebreitet und dieses wieder-

holt mit Alkohol befeuchtet, wodurch eine schwarzbraune Substanz beseitigt wurde, während die kristallisierte Säure als bräunlich gefärbte Masse zurückblieb. Diese wurde in Äther gelöst, mit Tierkohle behandelt, der Äther abdestilliert und der bald kristallisierende Rückstand abermals zwischen mit Alkohol angefeuchtetem Fließpapier ausgebreitet. Nach einmaliger Wiederholung dieser Prozedur war die Säure nahezu farblos und wurde nun zur völligen Reinigung in einem Gemisch von Alkohol, Aceton und Wasser zu gleichen Teilen gelöst, welche Lösung sodann im Exsikkator bis auf ein geringes Volumen verdunsten gelassen wurde, wobei sich die Säure in weißen Kristallaggregaten abschied.

Diese Säure, welche ich Olivaceasäure nenne, bildet kuglige, aus mikroskopisch kleinen Blättchen bestehende Aggregate; sie löst sich sehr leicht in Äther, Aceton, Alkohol, etwas weniger in Benzol, nicht in Ligroïn oder Wasser, reagiert stark sauer, schmilzt bei 138° und gibt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid purpurviolette, mit wenig Chlorkalklösung blutrote Färbung. Die letztere Färbung wird durch Zusatz von weiteren Mengen Chlorkalklösung wieder aufgehoben. Die Säure enthält kein Kristallwasser.

0,1295 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2995 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.

0,1263 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,086 g AgJ.

Hieraus leite ich für die Olivaceasäure die Formel $C_{17}H_{22}O_6 = C_{16}H_{19}O_5.OCH_3$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,31	63,07 %
H	6,88	6,78 „
OCH_3	9,62	8,98 „.

Die Olivaceasäure ist somit metamer zum Olivacein. Sie ist ein Orcinderivat, denn wenn sie mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure behandelt wird, so läßt sich aus der rückständigen Reaktionsflüssigkeit Orcin gewinnen. Daneben bildet sich aber bei dieser Reaktion eine Säure, welche auf der Jodwasserstoffsäure in Öltröpfchen schwimmt, die beim Erkalten erstarren. Diese Säure löst sich leicht in Soda, wird daraus durch Schwefelsäure in weißen Flocken abgeschieden

und zeigt in alkoholischer Lösung weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung irgend welche Färbung. Die Olivaceasäure ist, wie sich aus der Sättigung derselben mit Kalilauge ergab, einbasisch, also $C_{15}H_{18}O_3.(OCH_3).CO_2H$; das Methoxyl scheint im Säurerest enthalten zu sein.

Das Kaliumsalz der Olivaceasäure kristallisiert aus Alkohol in kleinen weißen Warzen, die sich leicht in Wasser lösen. Auch das Baryumsalz löst sich leicht in Wasser. Mit Barytwasser oder mit Baryumperoxydlösung zeigt die Olivaceasäure keinerlei Färbung. Obgleich sich diese Säure in mancher Beziehung der Olivetorsäure nähert, so ist sie doch, wie schon der Vergleich der prozentischen Zusammensetzung beider Säuren lehrt, total verschieden von dieser Säure.

Nephromium Lusitanicum Schaerer.

In der bezeichneten Flechte aus Briequebec fand ich[1]) außer kleinen Mengen von Nephrin noch das gefärbte Nephromin auf, von dem ich vermutete, daß es sich zum Physcion verhalte wie das Emodin zur Chrysophansäure, was also noch durch weitere Versuche zu ermitteln war. Leider reichte das jetzt mir vorliegende Material nicht aus, um diese Lücke in der Kenntnis dieses Körpers auszufüllen. Das fragliche Material war gütigst durch Vermittlung von Hrn. Dr. Zahlbruckner von Hrn. Dr. Baumgarten bei Castelnuovo in der Bocche di Cattaro auf *Quercus*, *Castanea* und *Olea* gesammelt worden.

Die bezügliche Ätherlösung wurde auf ein geringes Volumen gebracht, wobei eine geringe Kristallisation, die aus Nephrin, Nephromin und wachsartiger Substanz bestand, erhalten wurde. Die hiervon getrennte Lösung wurde mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen, die blutrote Lösung sofort in überschüssige Salzsäure fließen gelassen und das Abgeschiedene mit Äther aufgenommen. Bei der Destillation dieser Ätherlösung hinterblieb nur ein geringer gelber Rückstand, der einige Kristalle erkennen ließ, die offenbar nichts anderes als Nephromin waren. Von der Gewinnung dieser Kristalle mußte wegen deren geringen Menge abgesehen werden.

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 443.

Die mit Kaliumbikarbonat gewaschene Lösung hinterließ bei der Destillation einen nicht unbedeutenden Rückstand, welcher von Kristallen durchsetzt war. Dieser Rückstand wurde mit Petroläther aufgekocht, wobei er sich fast vollständig löste. Beim Erkalten der Lösung schied sich wachsartige Substanz ab. Die hiervon getrennte Lösung wurde dann in einem hohen Gefäße verdunsten gelassen, die nun an den Wänden des Gefäßes einige hübsche, konzentrisch gruppierte gelbe Nadeln abschied, während sich auf dem Boden allmählich eine weißliche amorphe Masse ablagerte, in welcher sich schließlich noch einige dunkelrote körnige Aggregate bildeten. Beide gefärbten Körper wurden für sich gesammelt und konnte nur ermittelt werden, daß sie sich leicht in Benzol lösen und Kalilauge, indem sie sich darin lösen blutrot färben.

Was dann das obige Gemisch von Nephrin u. s. w. betrifft, so wurde dasselbe zunächst in heißem Benzol gelöst, worauf sich beim Erkalten wachsartige Substanz und etwas Nephrin abschied, die aber wegen ihrer geringen Menge nicht vollständig getrennt werden konnten. Sofort nach dem Erkalten der Lösung wurde die Mutterlauge abgesaugt, welche nun beim Verdunsten orangerote körnige Kristallaggregate von Nephromin abschied, welches durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig vollends rein erhalten wurde. Die so erhaltene Menge an Nephromin war indes so gering, daß ich Abstand davon nehmen mußte, weiter damit zu arbeiten.

Immerhin ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die fragliche Flechte aus bezeichneter Gegend neben Nephromin noch einen oder zwei Körper enthält, die sich zwar in Kalilauge mit blutroter Farbe lösen wie das Nephromin und Physcion, allein davon verschieden sind.

Gasparrinia medians Nyl.

In dieser Flechte wollte Zopf[1]) Äthylpulvinsäure und Calycin gefunden haben, während ich[2]) in derselben, die ich bei Feuerbach sammeln konnte, nur Calycin fand. Nun hatte ich bei einer anderen Flechte, der *Candelaria concolor*, be-

[1]) Ann. Chem. 284, 123, 126.
[2]) Dies. Journ. [2] 57, 445.

obachtet, daß die Äthylpulvinsäure sich erst bei der Behandlung des gelben Flechtenstoffes, der aus fraglicher Flechte erhältlich war, bilde, und dann meinte Zopf[1]), daß eben dieser gelbe Stoff auch in der *Gasparrinia medians* enthalten sei, ich daher in diesem Falle, da ich nur von Calycin sprach, die Bildung von Äthylpulvinsäure übersehen hätte.

Leider war es mir nicht möglich, an der Stelle, wo ich früher diese Flechte sammelte, weiteres Material aufzubringen, dagegen gelang es mir, solches von zwei anderen Standorten zu erhalten, und zwar sammelte ich die eine Probe auf einer Betonmauer in Ludwigsburg, während die andere Probe Kalkstein als Substrat hatte. Die letztere Probe verdanke ich Hrn. Prof. Rieber, der sie bei Schelklingen (O. A. Blaubeuren, Württ.) sammelte.

Die erstere Probe bestand aus Exemplaren, welche in der Mitte grau bis grauschwarz waren und deren Thallus nach außen nur sehr schwach gelb gefärbt erschien. Diese Probe gab bei der Ätherextraktion nur ganz wenige Kristalle, die tatsächlich nur aus Calycin bestanden. Dagegen wurde aus der zweiten Probe in reichlicher Menge eine Kristallisation erhalten, welche in orangegelben Nadeln bestand, die bei 211°—212° schmolzen und beim Kochen mit Alkohol neben Calycin Äthylpulvinsäure lieferten, also aus Calycin und Pulvinsäurelakton bestanden. Die Menge des Calycins in dieser Substanz wurde zu 33 % ermittelt.

Gyalolechia epixantha Ach.
= *Gyalolechia aurella* Kbr.

In fraglicher Flechte fand anfänglich Zopf[2]) Calycin, später[3]) dann noch angeblich Äthylpulvinsäure.

Ich sammelte diese Flechte auf Granit (Mauer) bei Wildbad und wurden aus derselben mittelst Äther schöne orangerote Nadeln erhalten, welche sich unter dem Mikroskop als gleichartig erwiesen. Der Schmelzpunkt dieser Kristalle lag bei 228°. Die Calycinbestimmung ergab von 0,032 g Substanz 0,0208 g = 65 % Calycin. Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde dann Äthylpulvinsäure erhalten, die aus dem vorhan-

[1]) Ann. Chem. 306, 292. [2]) Das. 284, 125. [3]) Das. 297, 291.

denen Pulvinsäurelakton durch die Einwirkung des Alkohols entstanden war.

Aus diesen Resultaten könnte man folgern, daß in dem fraglichen Farbkörper eine Verbindung von 1 Mol. Pulvinsäurelakton und 2 Mol. Calycin vorliege, wenn man annehmen wollte, daß die beiden Substanzen: Pulvinsäurelakton und Calycin, in molekularen Verhältnissen mit einander zur Kristallisation gelangen. Man hätte dann folgende Farbkörper zu erwarten: $C_{18}H_{10}O_4 . C_{18}H_{12}O_5$, $(C_{18}H_{10}O_4)_2 . C_{18}H_{12}O_5$ und $(C_{18}H_{12}O_5)_2 . C_{18}H_{10}O_4$. Sämtliche Körper wurden von mir synthetisch dargestellt und auch ihr Vorkommen in der Natur nachgewiesen, und zwar schmilzt der erstere Körper bei 216° bis 217°, der zweite bei 211°—213° und der dritte bei 226° bis 228°. Da es aber sehr wahrscheinlich ist, daß beide Substanzen noch in anderen Verhältnissen zusammen kristallisieren, so bleibt nichts anderes übrig, um vorkommenden Falls über das Wesen der fraglichen Farbkörper Aufklärung zu erhalten, als das Calycin in denselben zu bestimmen.

Urceolaria scruposa Ach.

In dieser Flechte, und zwar in der Varietät „*vulgaris*“ derselben habe ich[1]) Lecanorsäure gefunden, während Zopf[2]) in derselben die Patellarsäure von Weigelt[3]) gefunden haben will. Jedoch bedarf das von Zopf über meine Untersuchungen der *Urceolaria scruposa var. vulgaris* gegebene Referat eine wesentliche Richtigstellung, indem in der anfänglich irrtümlich als *Lecanora sordida var. rugosa* bestimmten Flechte nicht „angeblich“, sondern wirklich Lecanorsäure gefunden wurde, wenn auch das bei dieser ersten Untersuchung erhaltene Resultat der Analyse nicht ganz zur Formel derselben stimmte. Es wurden in der bei 100° getrockneten Säure 59,34 % C und 5,38 % H gefunden, anstatt 60,35 % C und 4,43 % H, ferner in der lufttrocknen Säure 5,10 % Kristallwasser, ber. 5,33 %. Diese Differenz kann jedoch nicht befremden, weil die Säure durch Umkristallisieren aus heißem

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 498.
[2]) Ann. Chem. 324, 74.
[3]) Dies. Journ. 6, 193.

Eisessig kaum rein erhalten wird, indem sie sich dabei mehr oder weniger in Orsellinsäure spaltet. In der Tat lag später, als ich diese Untersuchung wiederholte, von der ersteren Untersuchung eine Probe dieser Säure vor, welche vollständig aus Orsellinsäure bestand, die zweifellos bei den wiederholten Kristallisationen der Flechtensubstanz aus Eisessig aus dieser entstanden war.

Die Flechte, welche zur ersten Untersuchung diente, ließ nur undeutlich einige Apothecien erkennen, während Sporen nicht aufzufinden waren und so aus diesem Grunde eine genaue Bestimmung derselben nicht möglich war. Jedoch hatte diese Flechte die größte Ähnlichkeit mit der erwähnten Lecanora, und glaubte ich dieselbe auch vor mir zu haben, zumal als sich v. Ahles, dem ich diese Flechte vorlegte, in gleichem Sinne aussprach. Später wurde jedoch in einer Entfernung von einigen 100 Metern davon die normal entwickelte *Urceolaria scruposa var. vulgaris*, die ja so überaus leicht zu bestimmen ist, gefunden und ergab nun die Vergleichung beider Flechten, daß meine frühere Bestimmung irrtümlich war. Proben dieser Flechte von beiden Standorten befinden sich in meinem Herbarium, und so bin ich in der angenehmen Lage, heute, entgegen der Behauptung von Zopf, die ganz bestimmte Erklärung abgeben zu können, daß die fraglichen Flechten tatsächlich *Urceolaria scruposa var. vulgaris* sind und daß dieselben Lecanorsäure enthalten.

Übrigens zeigen die Angaben von Zopf und Weigelt über die Säure dieser Flechte, die sie Patellarsäure nennen, nicht unbedeutende Differenzen gegen einander — ich will hier nur daran erinnern, daß Weigelt die Patellarsäure sehr schwer aus Äther kristallisiert erhielt, dagegen Zopf bei der Destillation der Ätherlösung sofort einen kristallinischen Rückstand erzielte —, während Zopfs Patellarsäure sich hinsichtlich des Schmelzpunktes und der Kristallform der Lecanorsäure nähert bezw. damit übereinkommt. Allerdings färbt sich die Lecanorsäure mit Barythydrat nicht blau, jedoch ist meines Erachtens noch nicht erwiesen, daß diese Reaktion der fraglichen Säure eigentümlich sei; man müßte deshalb erst ein gut kristallisierendes Derivat der Säure (z. B. das Kaliumsalz) darstellen und nun zusehen, ob diese Färbung

weiter unverändert eintritt oder sich vielleicht allmählich verliert.

Daß übrigens ein und dieselbe Flechte unter verschiedenen Bedingungen ganz verschiedene Körper erzeugen kann, glaube ich schon zur Genüge dargetan zu haben. Es wäre daher recht gut möglich, daß das Gleiche auch im vorliegenden Falle stattfindet. In dieser Beziehung mag daran erinnert werden, daß Zopf sein Material auf begraster Erde, auf Rotliegendem fand, ich dagegen meine Flechte zum größeren Teil direkt auf Stein und zwar auf Keupersandstein. Nur ein kleiner Teil meiner ersten Flechte, die eine Überwucherung derselben vom Mauerstein in die Mauerritze bildete, konnte auf einer allerdings fast durchgängig dünnen Schicht Erde gesammelt werden.

Pannaria lanuginosa (Ach.) Kbr.

Über diese Flechte habe ich schon früher[1]) berichtet. Seitdem habe ich diese Flechte noch auf einer Mauer zwischen Calw und der Eisenbahnstation Teinach (Schwarzwald) gesammelt, sowie auf Mauern und Felsblöcken bei Wildbad, und enthielt dieselbe in allen Fällen die früher für diese Art ermittelten Bestandteile, nämlich Oxyroccellsäure und Pannarsäure.

Wurde letztere Säure der trocknen Destillation unterworfen, am besten in einem Kohlensäurestrome, so zersetzte sie sich unter heftigem Schäumen in Kohlensäure und einen Körper, den ich Pannarol zu nennen vorschlage. Das Pannarol entwich zwar etwas im Gasstrome, das meiste destillierte aber aus dem Schiffchen, in welchem die Säure ausgebreitet wurde, als Öl ab, das sich ganz in der Nähe des Schiffchens niederschlug und beim Erkalten rasch kristallisierte. Die Masse wurde mit Äther behandelt, die Lösung zur Entfernung von etwa noch unzersetzter Pannarsäure mit verdünnter wäßriger Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen und dann für sich destilliert, wobei ein kaum gefärbter, rasch kristallisierender

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 540. In dies. Journ. [2] 58, 545 wurde *Pulveraria farinosa* angeführt, welche zwei Säuren, Oxyroccellsäure und Pulverarsäure ergab; letztere Säure dürfte nichts anderes als Pannarsäure sein.

Rückstand zurückblieb. Dieser Rückstand wurde dann in wenig Äther aufgenommen, diese Lösung mit Tierkohle behandelt und langsam verdunsten gelassen, wobei das Pannarol als weiße kristallinische Masse zurückblieb.

Das Pannarol, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, bildet kleine weiße Nadeln, welche bei 176° schmelzen, und vorsichtig erhitzt, vollständig sich verflüchtigen. Es löst sich sehr leicht in Äther, Alkohol und Aceton. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid blaugrün und übt keine Wirkung auf blaues Lackmuspapier aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe und gibt damit beim Erhitzen einen stahlblau gefärbten Körper, den man auch direkt aus Pannarsäure erhalten kann. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_8O_2$.

0,1253 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,324 g CO_2 und 0,076 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8O_2$:	Gefunden:
C	70,55	70,52 %
H	5,93	6,11 „ .

Die Bildung des Pannarols erfolgt nach der Gleichung:

$$C_9H_8O_4 = CO_2 + C_8H_8O_2.$$

Bei der Zersetzung der Pannarsäure durch konzentrierte Schwefelsäure wurde bekanntlich ein stahlblaues Produkt erhalten, von dem ich vermutete, daß es ein Chinhydron sein möchte. Der gleiche Körper entsteht auch aus dem Pannarol, und zwar in diesem Falle unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, im ersteren dagegen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Kohlensäure. Am zweckmäßigsten erhitzt man 0,5 g Pannarsäure (oder Pannarol) in einem Probierglase mit 5 g konzentrirter Schwefelsäure, und nimmt das Glas sofort vom Feuer, sobald die Reaktion eintritt. Die blauschwarze Lösung gesteht dann sofort zu einem dichten Magma, aus welchem die Schwefelsäure beim Erkalten so gut wie möglich abgesaugt wird. Letztere fließt vollkommen farblos ab. Die Masse wird sodann mit Eisessig angerührt, abgesaugt und schließlich mit Wasser und hierauf mit Alkohol nachgewaschen. Die stahlblau gefärbte Masse ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich und trocknet an der Luft zu unansehnlichen, bläulich schwarzen Brocken aus. Schweflige Säure übt keine Wirkung auf diese

Substanz aus und liegt daher in derselben auch kein Chinhydron vor. Auch scheint dieser Körper nicht kristallinisch zu sein; zwar scheidet er sich bei seiner Bildung in Formen aus, die an Kristalle erinnern, welche aber beim Anrühren mit Eisessig oder Alkohol in flockige Partien zerfallen, an welchen unter dem Mikroskop nichts Kristallinisches bemerkt wird. Derselbe zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.

0,2472 g lufttrockne Substanz gaben bei 110° 0,0665 g H_2O.

0,176 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,408 g CO_2 und 0,064 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_6O_3 + 3H_2O$:	Gefunden:
$3H_2O$	26,48	26,90 %.
	$C_8H_6O_3$:	
C	63,97	63,22 „
H	4,03	4,07 „.

Die Bildung dieses Körpers aus der Pannarsäure erfolgt somit nach der Gleichung:

$$C_9H_8O_4 + 2SO_2 = C_8H_6O_3 + CO_2 + 2SO_2 + H_2O,$$

und aus dem Pannarol:

$$C_9H_8O_2 + 2SO_2 = C_8H_6O_3 + 2SO_2 + H_2O.$$

Pertusaria rupestris (DC.) Kbr.

= *P. communis β) areolata* Fr.

wurde auf einer Mauer zwischen Calw und der Eisenbahnstation Teinach (Schwarzwald) gesammelt. Die Ätherlösung schied einige Kristalle ab, die jedoch durch weiteren Zusatz von Äther wieder in Lösung übergingen. Die nunmehrige Lösung wurde mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen und lieferte dann bei der Destillation eine reichliche Kristallisation, welche zunächst mit wenig Alkohol abgespült und sodann in heißem Eisessig gelöst wurde. Beim Erkalten bildeten sich dann hübsche Kristalle eines Körpers, den ich Areolatin nenne, während ein zweiter Körper, das Areolin, gelöst blieb.

Das Areolatin bildet weiße, in Masse blaßgrünlich erscheinende Nadeln, welche kein Kristallwasser enthalten; dieselben schmelzen bei 270°. Es löst sich schwer in kochendem Alkohol und kristallisiert daraus in zarten Nadeln, leicht in heißem Eisessig, wenig in Äther löslich. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral und färbt sich mit Eisenchlorid dunkel,

so zwar, daß diese Lösung im durchfallenden Lichte dunkelgrün, im reflektierten rötlichviolett erscheint.

0,1165 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2335 g CO_2 und 0,0405 g H_2O.

0,1002 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,0905 g AgJ.

Hieraus folgt für das Areolatin die Formel $C_{12}H_{10}O_7 = C_{11}H_7O_6.OCH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,12	54,67 %
H	3,79	3,81 „
OCH_3	11,66	11,90 „.

Das Areolatin ist ein durchaus indifferenter Körper, der sich weder in Soda noch in Ammoniak löst.

Bei dem Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure schäumt es heftig auf und wird dann die Reaktionsflüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit behandelt und sodann destilliert, so hinterbleibt ein kristallinischer Rückstand, der sich leicht in heißem Eisessig löst, aus welchem sich dann beim Erkalten zarte weiße Nadeln abscheiden. Diese Substanz, von mir Areolatol genannt, besitzt keinen Schmelzpunkt; von 220° ab sublimiert dieselbe. Das Areolatol löst sich leicht in Alkohol, reagiert darin neutral und gibt mit wenig Eisenchlorid eine bräunlich purpurne Färbung; letztere tritt namentlich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in Erscheinung. In Natronlauge löst es sich leicht und gibt diese Lösung mit Salzsäure einen weißen flockigen Niederschlag, der sich leicht in Äther löst. Im Exsikkator verliert es etwas Kristallwasser, den Rest oder größeren Teil des Kristallwassers jedoch bei 100°.

Leider konnte zu den bezüglichen Bestimmungen nur wenig Material verwendet werden.

0,0404 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0046 g H_2O.

0,0358 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0788 g CO_2 und 0,0152 g H_2O.

Hieraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit für das wasserhaltige Areolatol die Formel $C_9H_8O_4 + H_2O$, für das wasserfreie Areolatol $C_9H_8O_4$.

	Berechnet für $C_9H_8O_4 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,09	11,38 %.

Berechnet für $C_9H_8O_4$:		Gefunden:
C	59,97	60,02 %
H	4,47	4,75 „

Die Bildung des Areolatols aus dem Areolatin würde nach der Gleichung stattfinden:

$$C_{12}H_{10}O_7 + HJ = CH_3J + C_9H_8O_4 + CO_2 + CO.$$

Demnach würde als weiteres Zersetzungsprodukt des Areolatins Oxalsäure anzunehmen sein, also die Zersetzung desselben bei der vollständigen Hydrolyse nach der Gleichung stattfinden:

$$C_{12}H_{10}O_7 + 2H_2O = CH_3.OH + C_9H_8O_4 + C_2O_2(OH)_2.$$

Ohne Zweifel steht die Bildung der Oxalsäure, die zwar nicht experimentell nachgewiesen, aber nach den analytischen Resultaten anzunehmen ist, in Relation mit der Tatsache, daß diese Flechte reichliche Mengen von Oxalsäure enthält, wenn auch nicht frei, sondern an Kalk gebunden.

Aus der essigsauren Lösung, aus welcher sich das Areolatin abgeschieden hatte, schied sich nach dem Erwärmen derselben und Zusatz von heißem Wasser eine Substanz, das Areolin, in weißen kugligen Kristallaggregaten ab. Diese Substanz wurde in wenig heißem Eisessig gelöst und dazu heißes Wasser bis zur beginnenden Kristallisation gebracht, worauf sich diese Substanz neuerdings in kugligen Aggregaten abschied, die bei 243° schmelzen. Das Areolin löst sich ziemlich leicht in Alkohol und färbt sich diese neutral reagierende Lösung mit wenig Eisenchlorid purpurrot, nicht dagegen mit Chlorkalklösung. In Natronlauge und in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich sofort mit gelber Farbe, welche mehr und mehr dunkler, schließlich braun wird.

Was dann die Säure dieser Pertusarie betrifft, so wurde dieselbe aus der Kaliumbikarbonatlösung in üblicher Weise an Äther übergeführt, der sie dann bei der Destillation als einen kristallinischen Rückstand zurückließ. Wurde dieser Rückstand in heißem Aceton gelöst und dazu lauwarmes Wasser bis zu beginnender Trübung hinzugefügt, so schieden sich zunächst einige amorphe Flocken ab, nach deren Beseitigung eine hübsche Kristallisation erfolgte, welche durch wiederholtes Umkristallieren aus heißem Alkohol gereinigt wurde. Diese Säure bildet kleine kurze Prismen, schmilzt bei 200°—202°, zeigt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid violette,

mit wenig Chlorkalklösung blutrote Färbung, welch letztere auf Zusatz von weiteren Mengen Chlorkalklösung wieder verschwindet. Überhaupt zeigt diese Säure die Eigenschaften der Gyrophorsäure und besitzt auch deren Zusammensetzung.

0,1079 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2395 g CO_2 und 0,0445 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$:	Gefunden:
C	60,85	60,53 %
H	4,43	4,61 „ .

Als Bestandteile der *Pertusaria rupestris β) areolata*, einer ziemlich häufig vorkommenden Flechte, wurden somit Gyrophorsäure, Areolatin und Areolin ermittelt.

Pertusaria glomerata (Ach.) Schaer.
= *Porina glomerata* Ach.

wurde auf alten Tannen und zwar auf Moosunterlage bei Wildbad angetroffen und gesammelt. Die bei der Extraktion der Flechte durch Äther erhaltene Lösung hatte eine reichliche Kristallisation abgeschieden, welche zunächst durch Zusatz von weiteren Mengen Äther in Lösung gebracht wurde. Die Ätherlösung wurde hierauf mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen und dann der Äther abdestilliert, wobei ein krümlicher, undeutlich kristallinischer Rückstand in reichlicher Menge zurückblieb. Dieser Rückstand wurde in heißem Eisessig gelöst und die noch heiße Lösung mit kleinen Mengen heißen Wassers vermischt, solange noch Fällung eintrat. Dieses Verfahren wurde einige Male wiederholt. Die so erhaltene Substanz, Porin genannt, bildet gelbliche mikroskopisch kleine Blättchen, welche sich leicht in heißem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol lösen. Die alkoholische Lösung des Porins reagiert neutral und gibt weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung irgend welche Farbenreaktion. In Natronlauge, Soda oder Ammoniak löst sich das Porin nicht, enthält kein Kristallwasser und schmilzt bei 166°.

0,1967 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5000 g CO_2 und 0,1645 g H_2O.

0,206 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,0625 g AgJ.

0,3325 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,102 g AgJ.

Hieraus leite ich, jedoch mit Vorbehalt, für das Porin die Formel $C_{43}H_{70}O_{10} = C_{42}H_{67}O_9.OCH_3$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	69,22	69,32	—
H	9,45	9,37	—
OCH_3	4,15	4,00	4,05 %.

Wird die im Kölbchen enthaltene Reaktionsflüssigkeit, wie sie bei dem Verfahren von Zeisel erhalten wird, mit Äther und dieser mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit behandelt, so hinterläßt dann der Äther bei seiner Destillation einen kristallinischen Rückstand, der in heißem Eisessig gelöst beim Erkalten schöne farblose Nadeln eines Körpers abscheidet, der schon bei 70°—71° schmilzt, sich ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Benzol, wenig in kaltem Eisessig, nicht in Wasser löst. Seine alkoholische Lösung zeigt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung Farbenreaktion. Enthält kein Kristallwasser.

0,0885 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,202 g CO_2 und 0,084 g H_2O.

Hieraus folgt für diesen Körper die Formel nC_3H_6O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62.01	62,23 %
H	10,41	10,62 „.

Dieser Körper, den ich Porinin nenne, ist wie auch das Porin geschmacklos.

Was dann die Säure betrifft, welche aus dieser Flechte extrahiert wurde, so schied sich dieselbe aus der Kaliumbikarbonatlösung auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure in weißen Flocken ab, die in Äther aufgenommen wurden. Die Ätherlösung hinterließ nun bei ihrer Destillation einen grauweißen kristallinischen Rückstand in reichlicher Menge, der von einer braunen Lösung durchtränkt war, die abgesaugt wurde. Die Kristallmasse wurde sodann in der geringsten Menge heißen Acetons gelöst und dazu bis zu beginnender Trübung lauwarmes Wasser hinzugefügt. Es schied sich nun eine reichliche körnige Kristallisation ab, die, sobald sich amorphe Partien abzuscheiden begannen, durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurde. In dieser Weise wurde die Säure so lange behandelt, bis sie vollkommen weiß und frei von amorpher Beimengung war. Diese Säure, welche ich

Porinsäure nenne, enthält Kristallwasser, das leicht bei 100° entweicht.

0,1298 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0042 g H_2O.

0,203 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,008 g H_2O.

0,1256 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,293 g CO_2 und 0,067 g H_2O.

0,195 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Kochen mit Barythydratlösung u. s. w. 0,2165 g SO_4Ba.

Daraus leite ich nun für die kristallwasserhaltige Säure die Formel $(C_{11}H_{12}O_4)_2 + H_2O$, für die wasserfreie $C_{11}H_{12}O_4$ ab.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4)_2 + H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	4,14	3,31	3,94 %.
	$C_{11}H_{12}O_4$:		
C	63,43	63,62	—
H	5,81	5,98	—.

Die Porinsäure bildet körnige, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehende Massen, löst sich leicht in Äther, namentlich aber in Aceton oder Alkohol. Ihre alkoholische Lösung reagiert sauer, gibt mit wenig Eisenchlorid bräunlich violette Färbung, mit Chlorkalklösung blutrote Färbung. Wasserfrei schmilzt die Säure bei 218° unter heftigem Schäumen. Die Porinsäure neutralisiert die Alkalien und ihr Kaliumsalz löst sich leicht in kaltem Wasser. Wird dieselbe mit der vierfachen Menge Barythydrat, in Wasser gelöst, gekocht, so scheidet sich kohlensaurer Baryt ab, der in Sulfat umgewandelt 111 % der angewandten Säure beträgt. Würde die Zersetzung der Säure nach der Formel

$$C_{11}H_{12}O_4 = CO_2 + C_{10}H_{12}O,$$

erfolgen, so berechnen sich darnach 112,1 % SO_4Ba.

Die vom Baryumkarbonat getrennte Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei eine sehr schwache Trübung erfolgte, und dann mit Äther extrahiert. Letzterer wurde hierauf mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen, welche sehr kleine Mengen einer Säure aufnahm, die vielleicht von einer Beimengung herrühren, welche der Porinsäure noch anhaftete. Die Ätherlösung hinterließ dann bei der Destillation einen Rückstand, welcher anfangs amorph war, sich aber auf Zusatz von etwas Wasser rasch in fast farblose platte Nadeln umsetzte, welche lufttrocken bei 58°, im Exsikkator getrocknet, wobei sich Wasser entwickelt hatte, bei 92° schmolzen. Diese Substanz löst sich

leicht in Äther, Aceton und Alkohol, etwas schwieriger in Benzol und gibt in alkoholischer Lösung mit Chlorkalklösung blutrote Färbung, dagegen keine Färbung mit Eisenchlorid. In Kali- oder Natronlauge und in Ammoniak löst sich diese Substanz mit rötlicher Farbe, die aber an der Luft rasch dunkler wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich dagegen farblos.

Bacidia punicea.

Diese granatrote Apothecien produzierende Flechte kommt hin und wieder auf den Rinden von *Cinchona Calisaya* aus Südamerika und aus Java vor, namentlich auf denen von ersterer Herkunft und wurde von Fée als *Lecanora punicea*, von anderen als *Lecidea punicea* bezeichnet. Diese Flechte ist indes weder eine *Lecanora* noch eine *Lecidea*, sondern eine *Bacidia*. Die Apothecien enthalten nur selten Sporen; diese sind stäbchenförmig, beiderseitig zugespitzt, auch bisweilen leicht sichelförmig gebogen, zeigen 12—14 Querstreifen und haben eine Länge von 70—80 μ und Breite von 3—4 μ.

Äther nimmt aus dieser schönen Flechte nichts Bemerkenswertes auf.

Calycium chlorinum Stenh.

Die Sandsteinwände in der sächsischen Schweiz sind vielfach auf größeren Strecken mit einer leuchtend gelben Flechte bedeckt, die vor etwa 40 Jahren von Stein[1]) untersucht wurde, welcher darin einen neuen Körper gefunden haben wollte, den er Chrysopikrin nannte. Bolley zeigte dann, daß dieses Chrysopikrin Vulpinsäure war. Stein meinte, dass diese Flechte die unentwickelte *Parmelia parietina* (*Xanthoria parietina*) sei, während sie Körber als *Lepra chlorina*, später als *Calycium chlorinum* aufführte. Zopf[2]) untersuchte diese Flechte von dem bezeichneten Standorte ebenfalls und fand darin neben 8,25 % Vulpinsäure 0,21 % Calycin, sowie Usnetinsäure, d. i. Stereocaulsäure nach Zopf.

---

[1]) Dies. Journ. **91**, 100.
[2]) Ann. Chem. **284**, 120.

Ich sammelte diese Flechte im Juni vorigen Jahres am Fußwege von Wehlen nach der Bastei, da wo der Weg nach dem Uttewalder Grund abzweigt, in einer Höhe von etwa 20 m über dem Weg. Die Flechte wurde mit Äther extrahiert und dieser mit Kaliumbikarbonatlösung behandelt, wobei Kaliumvulpinat zur Abscheidung kam, während das Calycin gelöst blieb bis auf minimale Spuren, die in Calycinsäure übergingen und aus der Mutterlauge des Vulpinats zum Teil wieder gewonnen werden konnten. In solcher Weise wurden 6,25 % Vulpinsäure und 0,93 % Calycin gewonnen. Eine weitere Substanz ließ sich in dieser Flechte von bezeichnetem Standort nicht nachweisen.

Bemerkenswert ist, daß ich in der gleichen Flechte von St. Anton (Tirol)[1]) noch von Todtmoos (badischer Schwarzwald)[2]) Calycin finden konnte; dagegen fand sich in der ersteren Flechte neben großer Menge von Vulpinsäure etwas Leprarsäure vor.

Lepraria latebrarum Ach.

Unter dieser Bezeichnung werden, wie mir früher Arnold mitteilte, verschiedene unentwickelte Flechten verstanden und so erklärt es sich auch, daß ich[3]) in einer von Arnold als *Lepraria latebrarum* bestimmten Flechte andere Substanzen fand als Zopf[4]) in seiner *Lepraria latebrarum*, die nach Zopf bestimmt die von Acharius unter diesem Namen verstandene Flechte sein soll. Zopf fand in dieser Flechte anfänglich Roccellsäure und einen in Äther schwer löslichen Körper, den er Leprarin nannte, später dazu noch Atranorin. Das Leprarin sollte nach $C_{38}H_{40}O_{17}$ zusammengesetzt sein und wurden dafür

C	59,07	59,61	59,06	59,71	59,09 %
H	5,30	5,19	5,35	5,29	5,25 %.

Werte ermittelt, die gut zu der angeführten Formel stimmen. Indes war, wie Zopf[5]) später angibt, das fragliche Leprarin angeblich noch nicht rein, und nun sollte die reine Substanz nach $C_{21}H_{20}O_{10}$ (gefunden 58,56 % u. 58,30 % C, 4,93 % u. 4,71 % H)

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 540. [2]) Das. 62, 340.
[3]) Das. 58, 542.
[4]) Ann. Chem. 295, 290; 297, 310.
[5]) Das. 313, 317.

zusammengesetzt sein, bis Kaßner[1]) dafür die Formel $C_{19}H_{18}O_9$ aufstellte.

Die fragliche Flechte traf ich neben der gelben (*Calycium chlorinum*) an der bezeichneten Stelle oberhalb Wehlen an und wurde in einer Menge von etwa 60 g gesammelt. Diese Flechte wurde in der von mir geübten Art mit Äther extrahiert, wobei sich eine reichliche Abscheidung (A) bildete; die hiervon getrennte Ätherlösung wurde sodann mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen, wobei sich ein Kaliumsalz in fester Form (B) abschied, welches von der basischen Lösung C getrennt wurde. Die Ätherlösung wurde hierauf destilliert und resultierte nun ein kristallinischer Rückstand in reichlicher Menge, der nach dem Abspülen mit etwas Alkohol in heißem Aceton gelöst wurde, aus dem sich beim Erkalten und Verdunsten der Lösung blaßgelbe Nadeln abschieden, welche bei 175° schmolzen und sich als ein Gemenge von d-Usninsäure und Atranorin erwiesen, das durch Kaliummonokarbonat getrennt wurde.

Die Lösung C gab ihrerseits mit Salzsäure eine reichliche Fällung, welche sich bis auf einen kleinen Teil in Äther löste, bei dessen Destillation ein kristallinischer Rückstand zurückblieb. Dieser Rückstand wurde in heißem Eisessig gelöst und dann beim Erkalten desselben schöne weiße fettglänzende Blättchen erhalten, welche bei 128° schmolzen und wasserfrei waren.

0,209 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,493 g CO_2 und 0,1915 g H_2O.

Die Säure hat somit die Zusammensetzung der Oxyroccellsäure, mit welcher Säure sie auch im übrigen vollkommen übereinstimmt.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_5$:	Gefunden:
C	64,50	64,33 %
H	10,19	10,27 „ .

Zopf will bekanntlich in dieser Flechte Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$ gefunden haben.

Wie oben erwähnt, hatte sich in der Kaliumbikarbonatlösung ein Kaliumsalz (A) abgeschieden; dasselbe wurde mit Äther abgewaschen und dann mit Salzsäure zersetzt. Die sich

[1]) Arch. Pharm. 239, 44.

hierbei abscheidende Säure wurde sofort in Äther aufgenommen, wozu von letzterem eine ansehnliche Menge zur Lösung derselben notwendig war, und dann destilliert, wobei ein kristallinischer Rückstand hinterblieb, der aus Lepraria- und einer neuen Säure, die ich Talebrarsäure nenne, bestand, deren Trennung mit heißem Benzol gelang, in welchem sich die erstere Säure löst. Ingleichen bestand der in Äther unlösliche Teil, welcher bei der Abscheidung der Oxyroccellsäure aus der Lösung C erhalten wurde, aus Talebrarsäure, die nun in beiden Fällen durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig rein erhalten wurde.

Die Talebrarsäure bildet blaßgelbe vierseitige Prismen, welche bei 208° unter heftigem Schäumen schmelzen und sich sehr schwer in heißem Alkohol, Eisessig oder Äther, nicht in Benzol lösen. Ihre alkoholische Lösung reagiert deutlich sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunrote Färbung. In Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniak löst sich die Säure mit gelber Farbe, die aber bald dunkelbraun wird. Auch in Kaliummonokarbonat oder Sodalösung löst sich diese Säure leicht und bildet hierin im Überschuß des betreffenden Karbonates keine oder nur eine mäßige Ausscheidung des organischen Salzes. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure mit orangeroter Farbe und wird diese Lösung in kaltes Wasser eingetragen, so scheiden sich nun aus der Lösung schöne gelbe glänzende Nadeln einer Säure aus, welche ich Talebrarinsäure nenne. Diese Nadeln zerfallen indes, aus der Lösung gebracht, zu einem gelblichen Pulver, zugleich ihren Glanz verlierend, und schmelzen bei 182°. Diese Säure löst sich ziemlich gut in Äther, leicht in Alkohol und auch ziemlich leicht in kochendem Wasser, aus welch letzterem sie sich beim Erkalten in schönen glänzenden langen Nadeln abscheidet. Die alkoholische Lösung der Talebrarinsäure, welche stark sauer reagiert, wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelgrün gefärbt.

Was endlich die Abscheidung A betrifft, so besteht dieselbe aus fast reinem Leprarin und ist nur nötig, dasselbe, um es völlig rein zu erhalten, einmal aus heißem Eisessig oder Benzol umzukristallisieren. Das Leprarin ist nun nicht eine indifferente Substanz, wie aus dem von Zopf dafür gewählten

Namen geschlossen werden kann, sondern eine wohl charakterisierte Säure, welche ich deshalb Leprariasäure nenne. Die Leprariasäure kristalliert wasserfrei und schmilzt, wie schon von Zopf beobachtet wurde, bei 155°.

0,233 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5005 g CO_2 und 0,1055 g H_2O.

0,2045 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4355 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.

0,206 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4395 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.

0,2105 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,1275 g HgJ.

Daraus folgt für diese Säure zunächst die Formel $C_{19}H_{18}O_9$ bezw. $C_{18}H_{15}O_8.OCH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:		
C	58,43	58,58	58,15	58,15 %
H	4,65	5,06	4,90	4,78 „
OCH_3	7,94	—	—	8,04 „.

Die von Kaßner dafür angegebene Formel findet damit ihre Bestätigung.

Bezüglich der Löslichkeit der Leprariasäure habe ich den Angaben von Zopf nichts hinzuzufügen, dagegen möchte ich anführen, daß sich die alkoholische Lösung der Leprariasäure mit Eisenchlorid nicht rot bis rotbraun färbt, wie Zopf zuletzt angab, sondern entsprechend seiner früheren Angabe[1]) schön purpurrot. Vielleicht hatte Zopf zu seiner zweiten Untersuchung eine mit Talebrarsäure verunreinigte Säure in Verwendung. In Kali- oder Natronlauge löst sich die Latebrariasäure nicht, indem sie mit den Basen im Überschuß derselben unlösliche Salze bildet; gleichwohl färben sich die darüber stehenden Lösungen gelb.

Wird die Säure mit Alkohol und etwas Salzsäure gekocht, so entsteht deren Äthylester, den Zopf unter dem Namen Lepraridin beschreibt. In analoger Art bildet sich beim Kochen der Leprariasäure mit Methylalkohol der Methylester der Leprariasäure, den Zopf unter dem Namen Leprarinin in die chemische Literatur einzuführen beliebte. Endlich ist das von Zopf mit

[1]) Ann. Chem. 295, 291.

dem Namen Lepralid bezeichnete Derivat der Leprariasäure, welches bei Anwendung von n-Propylalkohol anstatt von Alkohol oder Methylalkohol entstand, wohl nichts anderes als der n-Propylester der Leprariasäure.

Charakteristisch für die Leprariasäure ist ihr Verhalten zu konzentrierter Jodwasserstoffsäure. Wird dieselbe mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gewicht übergossen, so färbt sich die ganze Masse binnen wenigen Minuten blau, indem sich Jod teils frei abscheidet, teils mit der Säure verbindet. Beim Erhitzen wird diese Reaktion rückläufig, es bildet sich wieder Jodwasserstoffsäure, die ihrerseits mit dem vorhandenen Methoxyl reagiert und Methyljodid bildet. In der Lösung befindet sich dann Norleprariasäure, welche sich beim Erkalten zum Teil abscheidet. Die Reaktionsmasse wird zweckmäßig mit Äther und dieser mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbisulfit behandelt, der Äther abdestilliert, wobei nun die Norleprariasäure in weißen Kriställchen zurückbleibt, welche durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig rein erhalten wird.

Die Norleprariasäure bildet kleine weiße Nadeln, welche bei 215° schmelzen; sie reagiert in alkoholischer Lösung sauer und zeigt darin mit wenig Eisenchlorid purpurrote Färbung. Die Norleprariasäure löst sich leicht und farblos in Natronlauge oder Ammoniak und wird daraus durch Salzsäure in weißen Flocken gefällt, welche von Äther leicht gelöst werden. Die Norleprariasäure löst sich auch gut in heißem Chloroform, etwas weniger in heißem Benzol, dagegen sehr wenig in diesen Solventien bei gewöhnlicher Temperatur.

Es war meine Absicht, auch die Salze der Leprariasäure näher zu studieren, wozu ich weiteres Material benötigte, da das vorhandene durch die angeführten Versuche aufgebraucht wurde. Ich beauftragte deshalb meinen früheren Reisebegleiter in der sächsischen Schweiz, an der genau bezeichneten Stelle weitere Mengen dieser Leprarie zu sammeln. Dies geschah auch anfangs Oktober 1902, während ich diese Leprarie etwa vier Monate früher sammelte. Das neue Material stimmte auch äußerlich vollkommen mit dem früheren überein, enthielt auch etwas Oxyroccellsäure, sowie Atranorin, dagegen weder Leprariasäure, noch Talebrarsäure, noch Usninsäure.

Ein ähnlichss Resultat erhielt ich übrigens schon an selbst gesammelter Flechte von einer Stelle, welche von der früheren nur etwa 200 m entfernt, jedoch stark beschattet war. An dieser Stelle fand sich auch das *Calycium chlorinum* nicht vor. Diese Flechte ergab nur einen kleinen Gehalt an Oxyroccellsäure und Atranorin. Die gleiche Flechte, 4 Monate später an dieser Stelle gesammelt, ergab außerdem noch einen kleinen Gehalt an Zeorin, dessen Schmelzpunkt bei 236° lag.

Hieraus folgt, daß die *Lepraria latebrarum* auch in chemischer Beziehung sich keineswegs so beständig erweist, als man aus den bezüglichen Mitteilungen von Zopf schließen könnte.

Zum Schluß möchte ich nochmals meinen herzlichen Dank allen Denen abstatten, die mich bei dieser Untersuchung in der einen oder anderen Weise unterstüzt haben. Auch möchte ich anfügen, daß diese Untersuchung fortgesetzt wird.

Feuerbach, im Mai 1903.

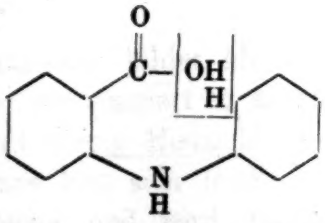
Zur Kenntnis des Thioakridons und des Selenakridons;

von

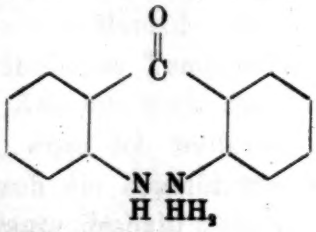
Alb. Edinger und **J. C. Ritsema.**

[Mitteilung aus dem Freiburger Universitäts-Laboratorium (philosophische Fakultät.)]

Im Jahre 1880 entdeckten Gräbe und Caro[1]) das Akridon, einen Körper, den sie durch Oxydation von Akridin mittels Chromsäure und Eisessig erhielten. Jedoch erst im Jahre 1892 haben Gräbe und Lagodzinsky[2]) diese Verbindung rein erhalten und ihre Konstitution aufgeklärt, indem sie Phenylanthranilsäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzten. Hierbei bildete sich unter Wasserabspaltung das Akridon:



Ferner entsteht dasselbe durch Erhitzen von Orthodiamidobenzophenon mit konzentrierter Salzsäure[3])



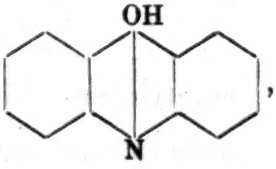
unter Ammoniakabspaltung.

Diese Verbindung kann also aufgefaßt werden als ein Akridinderivat, in welchem die Bindung zwischen dem Mesokohlenstoffatom und Stickstoffatom gelöst und in der Wasser-

[1]) Ber. 13, 103. [2]) Das. 25, 1734; Ann. Chem. 276, 45.
[3]) Ber. 27, 336.

stoff an dieses Stickstoffatom gewandert ist, während die zwei freien Valenzen des Kohlenstoffs durch Sauerstoff abgesättigt sind.

Man sollte von vornherein annehmen, daß das Akridon ein recht reaktionsfähiger Körper sei. Allein die obengenannten Autoren konnten nur wenig Reaktionen mit demselben ansführen. Als hauptsächliches Derivat ist das Mesochlorakridin zu erwähnen, welches in geringer Ausbeute von Gräbe und Caro[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Akridon erhalten wurde. Diese Reaktion läßt darauf schließen, daß das Akridon in einer Phase der Reaktion sich tautomerisiert zum Akridol:



in welchem die Hydroxylgruppe dann durch Chlor ersetzt wird.

An diesem Punkte haben Edinger und Arnold die Untersuchung wieder aufgenommen und versucht, durch Einführung von Schwefel in das Akridin die entsprechende Thioketon- bezw. Merkaptanform zu erhalten. Das von ihnen hergestellte Thioakridon, welches durch Zusammenschmelzen von Akridin und Schwefel bei 200° erhalten wurde[2]), zeigt zwar in vielen Punkten große Ähnlichkeit mit der Sauerstoffverbindung, unterscheidet sich aber wesentlich vom Akridon, daß es infolge der labileren Bindung des Schwefels eine viel reaktionsfähigere Substanz ist und dementsprechend nach der Baumann-Schotten'schen Reaktion mit Benzol- und Benzylchlorid u. s. w. behandelt, die entsprechenden Thioäther liefert, während das Akridon analoge Sauerstoffverbindungen nicht zu bilden vermag. Edinger und Arnold konnten die Analogie zwischen Akridon und Thioakridon des Weiteren feststellen durch Überführung von Thioakridon vermittels Phosphorpentachlorid in meso-Chlorarkridin[3]), welches in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Weiter waren die Oxydation von Thioakridon mittels Natriumhypochlorid zu Akridon[4]), und die

[1]) Ann. Chem. 276, 48.
[2]) Dies. Journ. [2] 64, 187. [3]) Das. 64, 471.
[4]) Das. 64, 487.

Bildung des ersteren aus der Sauerstoffverbindung mit Schwefel und Phosphor[1]) Beweise für die Analogie von Thioakridon und Akridon.

Edinger und Arnold haben aus dem Thioakridon, ferner noch das meso-Brom- und das meso-Jodakridin, sowie die Benzyl-, Benzoyl- und Methylthioäther erhalten.

Die Aufgabe der nachfolgenden Untersuchung bestand nun darin, die durch die Darstellung des Thioakridons möglich gewordene Erweiterung unserer Kenntnis der Akridinverbindungen noch eingehender zu studieren.

Theoretischer Teil.

Aus den Untersuchungen Edingers und Arnolds hatte sich ergeben, daß Benzylchlorid, Benzoylchlorid, Methyljodid nach der Vorschrift von Baumann und Schotten auf Thioakridon so einwirken, daß die Verbindungen $C_{13}H_8NSC_7H_7$, $C_{13}H_8NSCOC_6H_5$ und $C_{13}H_8NSCH_3$ entstanden. Im Verlauf der folgenden Untersuchungen wurden nun auch solche Verbindungen auf eine alkalische Lösung von Thioakridon zur Einwirkung gebracht, bei welchem das Halogenderivat im aromatischen Kern selbst substituiert war.

Außer dem Äthylthioäther, ferner dem Ortho- und Paranitrobenzylthioäther wurden auch die analogen Verbindungen mit Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid erhalten.

Nachdem so die dem Akridon analoge Schwefelverbindung genügend charakterisiert war, erschien es von Interesse zu untersuchen, ob nicht auch die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen erhalten werden konnten.

Nach einer langen Reihe von Versuchen konnte festgestellt werden, daß dies auf direktem Wege nicht möglich war, wohl aber bot der folgende Befund eine Handhabe; Schwefelalkali wirkte auf meso-Chlor- oder Bromakridin beim Kochen in alkoholischer Lösung so ein, daß unter Abspaltung von Halogenalkali sich Thioakridon bildete. Ebenfalls in quantitativer Ausbeute läßt sich Thioakridon zurückerhalten,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 487.

wenn man Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung auf meso-Halogenakridin zur Reaktion bringt.

Als nun in ähnlicher Weise frisch bereitete Selennatriumlösung auf ms. Chlor- oder Brom-akridin in unten näher zu beschreibender Weise zur Einwirkung gebracht wurde, konnte auch in fast quantitativer Ausbeute das Selenakridon erhalten werden. Die Verbindung schmilzt bei 238°, kristallisiert in schwarzbraunen drüsenförmig angeordneten Nadeln (aus Aceton) und zeigte im übrigen ein dem Thioakridon ähnliches Verhalten; nur ist das Selen viel leichter durch Sauerstoff zersetzbar als der Schwefel. Man muß darum beim Umkristallisieren sehr vorsichtig verfahren und langes Kochen sowie Sauerstoffzutritt tunlichst vermeiden. In trockenem Zustande und bei Luftabschluß hält sich das Selenakridon dagegen gut.

Es kann auch nach der Baumann-Schotten'schen Reaktion in die entsprechenden Selenäthern verwandelt werden. Von dieser Körperklasse wurden die folgenden Verbindungen dargestellt.

1. $C_{13}H_8NSeCH_3$ nach der Gleichung:
$$C_{13}H_8NSeH + CH_3J = C_{13}H_8NSeCH_3 + HJ.$$
2. $C_{13}H_8NSeC_7H_7$ nach der Gleichung:
$$C_{13}H_8NSeH + C_7H_7Cl = C_{13}H_8NSeC_7H_7 + HCl.$$
3. $C_{13}H_8NSeC_6H_3(NO_2)_2$ nach der Gleichung:
$$C_{13}H_8NSeH + C_6H_3(NO_2)_2Cl = C_{13}H_8NSeC_6H_3(NO_2) + ClH.$$
4. $C_{13}H_8NSeC_6H_2(NO_2)_3$ nach der Gleichung:
$$C_{13}H_8NSeH + C_6H_2(NO_2)_3Cl = C_{13}H_8NSeC_6H_2(NO_2)_3 + HCl.$$

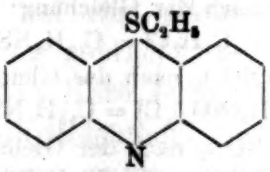
Hierauf wurden Versuche unternommen, auch die entsprechende Tellurverbindung aus Tellurkalium und meso-Bromakridin herzustellen; allein wenn auch im ersten Augenblick sich die gesuchte Tellurverbindung bildete, so war es doch unmöglich, trotz aller angewendeten Vorsichtsmaßregeln dieselbe rein zu erhalten, denn das Tellurakridon wird bereits durch den Luftsauerstoff in Tellur und Akridon gespalten, und es mußte daher von weiteren Versuchen Abstand genommen werden.

Es hat sich also gezeigt, daß die Sauerstoffverbindung außerordentlich beständig ist, die Schwefelverbindung schon etwas weniger, in noch geringerem Maße die Selenverbindung, und die Tellurverbindung nicht mehr zu erhalten ist.

Schließlich war Gegenstand der vorliegenden Untersuchung, die Feststellung der Konstitution eines schwefelhaltigen Nebenproduktes herbeizuführen, das sich bei der Darstellung von meso-Bromakridin gebildet hatte[1]) und auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Thioakridon neben meso-Chlorakridon unter geeigneten Bedingungen entstehen konnte. Die ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung nach Landsberger[2]), die Schwefelbestimmung und die Elementaranalyse machten es sehr wahrscheinlich, daß hier das meso-Akridylsulfit vorliegt. Zudem läßt sich die Verbindung durch alkoholische Salzsäure in Akridon und Thioakridon aufspalten. Ferner konnte der Körper synthetisch dargestellt werden durch Einwirkung von meso-Bromakridin auf Thioakridon durch Erwärmen mit Kaliumalkoholat.

Experimenteller Teil.

Der Äthyläther des Thioakridols,



Zur Herstellung dieser Base wurden 2 g Thioakridon einer Lösung von 0,25 g Natrium in 30 g 96proz. Alkohol zugesetzt. Das Ganze wurde filtriert und zu dem Filtrat 2 g Jod oder Bromäthyl gefügt und gelinde unter fortwährendem Schütteln erwärmt. Nach einiger Zeit verschwindet die rote Färbung von Thioakridon; die erkaltete Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei der Äthyläther ölig ausfiel.

Das rotbraune Öl wurde im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung alsdann einige Male mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Man verdampft den Äther und läßt das braune Öl mindestens 24 Stunden lang in luftleerem Raum

---

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 473. [2]) Ber. 31, 458.

stehen, wodurch es sich allmählich in einen braunen Kristallkuchen verwandelt.

Auch gelangt man zu demselben Körper, indem man Thioakridon mit Bromäthyl während einer halben Stunde im Rohr auf 90°—100° erhitzt, was am besten im Wasserbade geschieht. Das Reaktionsprodukt wurde in ammoniakalischem Alkohol gelöst, mit Wasser versetzt, in Äther aufgenommen und dann im Exsikkator wie oben behandelt.

Um den Äthyläther zu reinigen, wurde er aus der niedrigst siedenden Fraktion (unter 40°) des Petroläthers unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkristallisiert. Mit allen anderen Lösungsmitteln, in denen diese Base sich zu leicht löst, konnte eine brauchbare Kristallisation nicht erzielt werden. Die Ausbeute beträgt fast 2 g. Verdünnte Säuren spalten den Äthylthioäther in gleicher Weise auf, wie es von Edinger und Arnold beim Methyläther gezeigt worden ist. Es bildet sich Akridon und das durch seinen Geruch leicht erkennbare Methylmerkaptan.

Die Verbindung kristallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzp. 65°, während der entsprechende Methyläther bei 113° schmilzt.

0,4307 g Substanz gaben 1,1827 g CO_2 und 0,2201 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NS$ (Mol.-Gew. 239):	Gefunden:
C	75,31	74,90 %
H	5,44	5,66 „ .

Pikrat. — Eine alkoholische Lösung von Äthylthioakridon wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, worauf sich sofort das Pikrat in gelben Nadeln ausschied. Die Doppelverbindung wurde aus Chlorform unter Zusatz von Alkohol umkristallisiert. Sie schmilzt bei 182°—183°.

0,1721 g Substanz gaben 17,7 ccm N bei 16° und 739 mm B.

	Ber. für $C_{13}H_8SNC_2H_5C_6H_2(NO_2)_3OH$ (Mol.-Gew. 468):	Gefunden:
N	11,94	11,66 %.

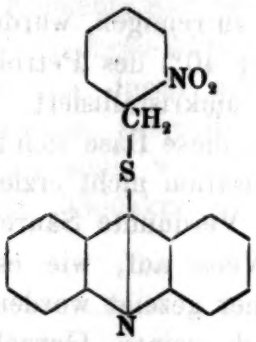
Platindoppelsalz. — Eine alkoholische Lösung von Äthylthioakridon wurde mit einer salzsäurehaltigen Platinchloridlösung versetzt, worauf alsbald braune Nädelchen des Platindoppelsalzes sich abschieden, welche abfiltriert, mit

Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet wurden.

0,1989 g Substanz gaben 0,0343 g Platin.

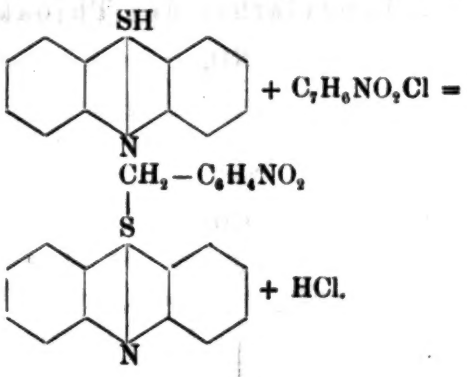
	Ber. für $(C_{13}H_8NSC_2H_5HCl)PtCl_4$ (Mol.-Gew. 888):	Gefunden:
Pt	21,96	21,82 %.

Der Orthonitrobenzyläther des Thioakridols,



Zur Herstellung dieser Verbindung löst man 0,5 g Natrium in 96 proz. Alkohol auf und fügt 3 g Thioakridon hinzu. Bei gelindem Erwärmen löst sich letzteres, worauf man zu der heißen Lösung eine solche von 3 g aus Ligroïn umkristallisiertes o-Nitrobenzylchlorid hinzufügt. Beim Schütteln verschwindet die Farbe des Thioakridons, und die Lösung wird braun. Nachdem das Reaktionsgemisch erkaltet ist, wird die Lösung tropfenweise mit kaltem Wasser unter fortwährendem Umschütteln versetzt. Das braungelbe Reaktionsprodukt, das sich alsdann abschneidet, wird getrocknet und einige Male auf dem Wasserbade mit Ligroïn gekocht, um das beigemengte o-Nitrobenzylchlorid zu entfernen. Der Rückstand wird dann in Aceton gelöst, mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und in der Kälte mit Wasser gefällt. Zur vollständigen Reinigung behandelt man den Äther nunmehr mit wenig Aceton in der Kälte, gießt die braunrote Lösung ab und behandelt den Rückstand wieder mit kaltem Aceton, worin er sich fast völlig löst, während das eventuell entstandene Akridon ungelöst zurückbleibt. Aus der kalten Acetonlösung fällt schließlich beim Versetzen mit Wasser unter Schütteln der Äther in hellgelben Blättchen aus. Schmelzp. 129°—130°. Die Ausbeute beträgt fast 3 g.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Die Base ist löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, unlöslich in Ligroïn.

Säuren wirken, wie in den vorhergehenden Fällen beschrieben ist, auf diese Verbindung zersetzend ein.

0,1189 g Substanz gaben 0,3022 g CO_2 und 0,0477 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_2S$:	Gefunden:
C	69,36	69,30 %
H	4,05	4,45 „.

Das Pikrat.

Dieser Nitrobenzyläther hat basische Eigenschaften und verbindet sich mit Säuren. Das Pikrat erhält man, wenn eine mäßig konzentrierte Lösung des Äthers in Alkohol mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt wird.

Gelbe Pyramiden. Schmelzp. 190°—191°.

0,1747 g Substanz gaben 18,9 ccm N bei 19° und 749 mm B.

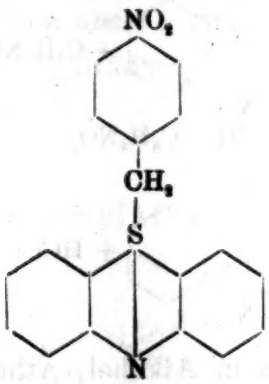
	Berechnet für $C_{13}H_9NSC_7H_6NO_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	12,17	12,25 %.

Platinchloriddoppelsalz. — Die verdünnte alkoholische Lösung der Base gibt mit einer mit Salzsäure versetzten Platinchloridlösung eine Fällung des Doppelsalzes, welches gelbe kleine Nadeln bildet.

0,1802 g Substanz gaben 0,0312 g Pt.

	Ber. für $(C_{13}H_9NSC_7H_6NO_2HCl)_2PtCl_4$ (Mol.-Gew. 1102):	Gefunden:
Pt	17,69	17,31 %.

Paranitrobenzyläther des Thioakridols,



Die übliche Methode, nach welcher die meisten Äther dargestellt wurden, war hier nicht durchzuführen, da sich das Paranitrobenzylchlorid in der Natriumalkoholatlösung beim Erwärmen rasch zersetzte.

Das Verfahren, nach welchem der Äthyläther des Thioakridols erhalten wurde, führte auch hier zum Ziele. Da es sich nun in diesem Falle um zwei feste Körper handelte, die sehr leicht miteinander reagierten, brauchte man nicht im geschlossenen Rohr zu erhitzen, sondern es gelang, die Kondensation sehr leicht im offenen Gefäß herbeizuführen. Zur Herstellung des Präparates wurde 1 g Thioakridon mit 2 g Paranitrobenzylchlorid fein verrieben und auf einem siedenden Wasserbade in einem kleinen Kölbchen während 5 Minuten erhitzt. Das braune Reaktionsprodukt, das salzsaure Salz des Paranitrobenzyläthers, wurde samt Kölbchen fein pulverisiert und einige Male mit Ligroïn auf dem Wasserbade ausgekocht, um das überschüssige p-Nitrobenzylchlorid zu entfernen. Der Rückstand wurde alsdann in Aceton gelöst, zu dem etwas Ammoniak zugesetzt war, um das salzsaure Salz zu zersetzen. Nunmehr wurde abfiltriert, mit Tierkohle aufgekocht und mit Wasser in der Kälte ausgefällt. Der braungelbe Äther (ungefähr 1,1 g) wurde mit wenig kaltem Aceton behandelt, dieses abgegossen und der Rückstand in der Kälte in Aceton gelöst und mit Wasser gefällt. Nach zweimaliger Reinigung aus kaltem Aceton erhält man den Äther in Form von gelben Stäbchen vom Schmelzp. 152°. Der Äther wird wie die übrigen analogen Verbindungen von Säuren zersetzt; löst sich in den-

selben organischen Lösungsmitteln wie die Orthoverbindung; in Ligroïn dagegen ist es unlöslich.

0,1405 g Substanz gaben 0,1077 g CO_2 und 0,00504 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2N_2S$ (Mol.-Gew. 346):	Gefunden:
C	69,30	69,72 %
H	4,05	3,98 „.

Pikrat. Das Pikrat, einen gelben, kristallisierten Körper, erhält man auf ganz ähnlichem Wege wie bei der Orthoverbindung. Es schmilzt bei 204°.

0,1635 g Substanz gaben 18,05 g ccm N bei 28° und 748 mm B.

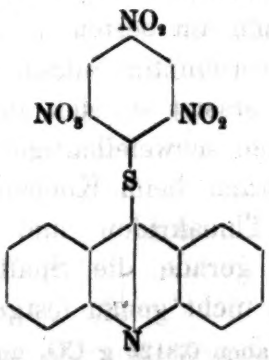
	Berechnet für $C_{13}H_8NSC_7H_6NO_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	12,17	11,92 %.

Das Platinchloriddoppelsalz ließ sich leicht in der üblichen Weise in Form eines braunen Pulvers erhalten.

0,2004 g Substanz gaben 0,0352 g Pt.

	Ber. für $(C_{13}H_8NSC_7H_6NO_2)_2(HCl)_2PtCl_4$ (Mol. Gew. 1102):	Gefunden:
Pt	17,69	17,56 %.

Der Pikryläther des Thioakridols,

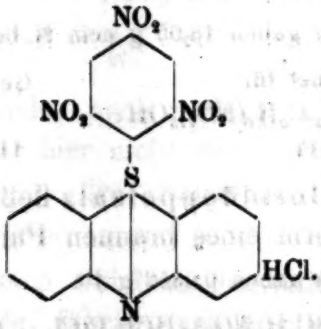


Zur Herstellung dieser Verbindung verfährt man folgendermaßen: Eine Lösung von 0,5 g Natronhydrat versetzt man in etwas Wasser mit 40 g 96prozent. Alkohol und löst alsdann in dem Gemisch 2 g Thioakridon auf. Die ganz erkaltete Lösung wird dann in kleinen Portionen einer ebenfalls erkalteten Lösung von 3 g Pikrylchlorid in möglichst wenig Alkohol zugefügt.

Wenn der erhaltene Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, gibt man eine zweite Portion von der Thioakridollösung

hinzu. Nachdem alles zugesetzt ist, wird der Pikryläther, der in Form roter Blättchen sich abgeschieden hat, abfiltriert, mit Wasser das Natriumpikrat fortgewaschen und alsdann der Äther getrocknet. Die Ausbeute beträgt 3,5 g. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

+ $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ =



Zur Reinigung löst man den Äther in Chloroform, welcher in einem Vakuumexsikkator teilweise verdampft wurde; es scheiden sich schöne lange rote Nadeln aus, die unter Zersetzung bei 233° schmelzen.

Der Äther löst sich am besten in kaltem Eisessig, Xylol und Chloroform. In verdünnter Salzsäure ist die Base etwas löslich, beim Kochen zersetzt sie sich aber unter Bildung von Akridon und unlöslichen schwefelhaltigen Produkten.

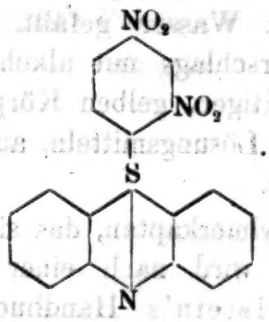
Einige Male entstand beim Kochen des Äthers mit angesäuertem Alkohol Thioakridon und Pikrinsäure. Unter welchen Bedingungen gerade die Spaltung in angegebenem Sinne verläuft, konnte nicht genau festgestellt werden.

0,1585 g Substanz gaben 0,3123 g CO_2 und 0,0391 g H_2O.
0,1558 g Substanz gaben 0,0881 g $BaSO_4$.
0,1978 g Substanz gaben 23 g ccm N bei 21° und 753,5 mm B.

	Berechnet für $C_{19}H_{10}O_6N_2S$:	Gefunden:
C	54,03	53,75 %
H	2,37	2,71 „
S	7,58	7,76 „
N	13,27	13,11 „.

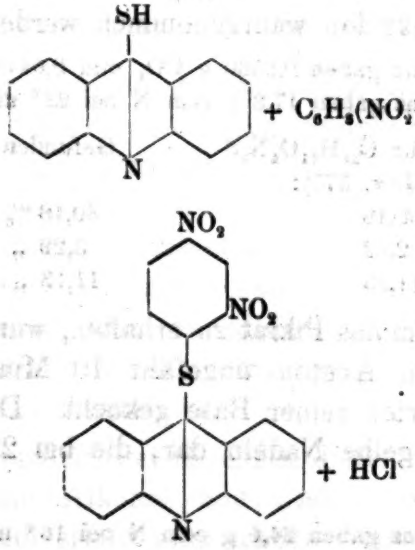
Infolge der geringen Basizität dieses Äthers war es nicht möglich, ein reines Pikrat oder Platindoppelsalz darzustellen.

Dinitrophenyläther des Thioakridols,



Zur Herstellung dieses Körpers löst man 0,5 g Natronhydrat in etwas Wasser, fügt 20 g 96prozent. Alkohol hinzu und löst darin 1 g Thioakridon. Hierzu setzt man in der Kälte 1 g Dinitrochlorbenzol (1. 2. 4.) in Alkohol gelöst hinzu, worauf sofort ein dicker, weißgelber Niederschlag entsteht, der sofort abfiltriert werden muß, damit sich kein Dinitrophenetol abscheidet, das den Niederschlag verunreinigen würde. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Zur Reinigung wird die Base aus viel Xylol umkristallisiert. Gelbweiße Nadeln vom Schmelzp. 290° (unter Verkohlung). — Der Äther ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich unlöslich, außer in Eisessig. Beim Erwärmen mit konzentrierten Säuren findet Zersetzung statt. Während

5 Stunden wurde 1 g des Äthers mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, und das Reaktionsgemisch alsdann mit Wasser gefällt. Durch wiederholtes Ausziehen des Niederschlags mit alkoholischem Kali erhielt man einen schwefelhaltigen, gelben Körper, welcher unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Anilin, ist und sich bei 290° zersetzt.

Das Dinitrophenylmerkaptan, das sich bei der Verseifung primär bilden muß, wird nach einer Privatmitteilung von Willgerodt in Beilstein's Handbuch (Band II. 3. Aufl. S. 794) in gelöstem Zustande an der Luft leicht zu Tetranitrodiphenyldisulfid zersetzt, einem Körper, der nach demselben Forscher (S. 816) bei 280° explodiert und nur in heißem Anilin sich löst. Da genauere Angaben nicht vorhanden sind, muß es dahingestellt bleiben, ob die beiden Verbindungen identisch sind; es ist dies jedoch wahrscheinlich, einerseits wegen der Gleichheit der Lösungsverhältnisse; anderseits kommt es bei dieser Körperklasse gerade auf die Schnelligkeit des Erhitzens an, von der sowohl Zersetzungs- wie Explosionspunkt abhängen. Niemals konnte dagegen bei der Spaltung die Bildung von Thioakridon wahrgenommen werden.

0,1522 g Substanz gaben 0,3360 g CO_2 und 0,0449 g H_2O.
0,1788 g Substanz gaben 17,8 g ccm N bei 22° und 750 mm B.

	Berechnet für $C_{19}H_{11}O_4N_3S$ (Mol.-Gew. 377):	Gefunden:
C	60,48	60,18 %
H	2,92	3,29 „
S	11,15	11,13 „.

Pikrat. — Um das Pikrat zu erhalten, wurde eine Lösung von Pikrinsäure in Aceton ungefähr 10 Minuten lang mit der fein pulverisierten reinen Base gekocht. Die so erhaltene Verbindung stellt gelbe Nadeln dar, die bei 226° unter Zersetzung schmelzen.

0,2068 g Substanz gaben 24,4 g ccm N bei 16° und 751,5 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_8NSC_6H_3(NO_2)_2.C_6H_3)NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	13,86	13,60 %.

Platindoppelsalz. — 1 g des Dinitrophenyläthers wurde mit alkoholischer Salzsäure, zu der die berechnete Menge

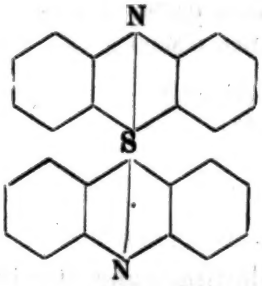
Platinchlorid zugefügt war, ungefähr 5 Minuten lang gekocht, dann abfiltriert und bei 100° getrocknet. Das so erhaltene Doppelsalz stellt ein gelbes Pulver dar.

0,1836 g Substanz gaben 0,0304 g Pt.

	Berechnet für $(C_{13}H_8NSC_6H_3(NO_2)_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	16,75	16,55 %.

Mit ortho- und para-Chlor-, bezw. Bromnitrobenzol konnte ich wegen der geringen Beweglichkeit dieser Halogenatome keine Kondensationen bekommen.

Akridylsulfid oder Akridylthioakridol,

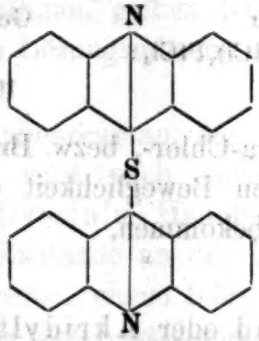


Schon früher erwähnten Edinger und Arnold[1]), daß bei der Darstellung von ms. Bromakridin aus Brom und Thioakridon ein in Alkohol unlösliches Produkt entsteht. Derselbe Körper fand sich allerdings nun auch in geringen Mengen neben meso-Chlorakridin, wenn man auf einen Teil Thioakridon $^1/_2$ bis 1 Teil Phosphorpentachlorid einwirken läßt. Bei Anwendung von mehr Phosphorpentachlorid entsteht kein Nebenprodukt; scheinbar wird es alsdann auch wie Thioakridon chloriert zu ms. Chlorakridin, denn die Verbindung ist halogenfrei und enthält Schwefel.

Durch Behandeln der Mischung dieses Körpers und meso-Chlorakridin mit Alkohol und Umkristallisieren des Rückstandes in Benzol erhält man schöne lange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 267°. Da aber in der Kälte ziemlich viel in Benzol gelöst bleibt, und beim Eindunsten der Körper teilweise verharzt, so ist die Kristallisation aus Chloroform mit Alkohol-

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 473.

fällung empfehlenswerter, weil sie auch ausgiebiger ist. Die Verbrennung, Schwefelanalyse und Molekulargewichtsbestimmung machten es wahrscheinlich, daß ein Körper von der folgenden Zusammensetzung vorlag:



0,1305 g Substanz gaben 0,0765 g $BaSO_4$.
0,1242 g Substanz gaben 0,3690 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.

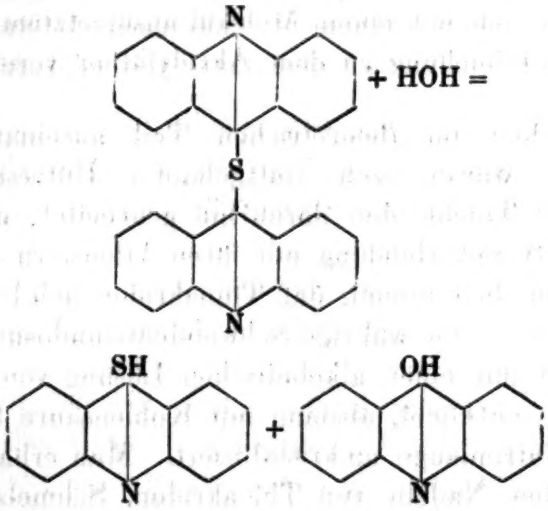
	Berechnet für $C_{26}H_{16}N_2S$ (Mol.-Gew. 388):	Gefunden:
C	80,41	80,99 %
H	4,12	4,66 „
S	8,25	8,04 „.

Molekulargewichtsbestimmung: 0,4185 g Substanz ergaben in 40,14 g Benzol gelöst eine Erhöhung des Siedepunktes von 0,08°. Dies entspricht einem Molekulargewicht von 348. Berechnet 388.

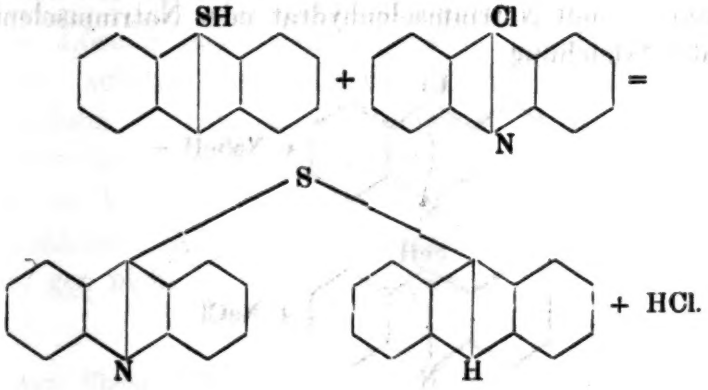
Das Akridylsulfid ist löslich in Chloroform, Benzol, Xylol, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton. Es löst sich leicht in Säuren, ist aber nicht beständig in dieser Lösung. Durch Alkalien fällt die Base wieder aus. Mit Pikrinsäure und Platinchlorid gibt es Salze.

Die Verseifung der Base mit alkoholischer Salzsäure (1 Teil Alkohol auf 1 Teil konzentrierter Salzsäure) geht ziemlich rasch vor sich. Kocht man ungefähr $^1/_2$ Stunde lang am Rückfluß und läßt dann erkalten, so scheiden sich Kristalle von Thioakridon und Akridon ab, die durch Wasserzusatz noch vermehrt werden. Der Niederschlag wird abfiltriert und in der Kälte mit Alkohol behandelt, worin sich hauptsächlich das Thioakridon löst. Die Verbindung wird mit Wasser gefällt, getrocknet und zeigt dann nach Umkristallisation aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 275°. Nachdem man den

Niederschlag einige Male mit kaltem Alkohol weiter behandelt hatte, bis das Filtrat nicht mehr die typische rotbraune Farbe von Thioakridon zeigte, wurde der Rückstand als Akridon durch seine Fluoreszenz und Löslichkeit in alkoholischem Kali gekennzeichnet. Die Verseifung wird also durch folgende Gleichung erläutert:



Ein weiterer Beweis für die Zusammensetzung dieser Base ist die Bildung aus Thioakridon und ms. Chlorakridin. 0,2 g Kalium wurden in Alkohol gelöst, 0,5 g Thioakridon zugefügt und durch Erhitzen gelöst. Hierzu setzt man eine Lösung von 0,5 g ms. Chlorakridin in Alkohol und kocht einige Zeit, wodurch sich ein geringer Niederschlag bildet, der abfiltriert und sorgfältig aus Chloroformalkohol umkristallisiert wurde. Nach dem Trocknen zeigte der Körper, aus gelben Nadeln bestehend, einen Schmelzpunkt von 267°. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

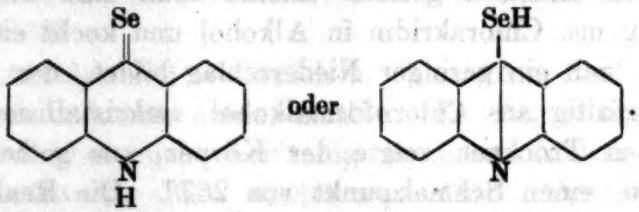


Diese Reaktion ist also ganz analog der Bildung der Alkyl- und Phenyläther des Thioakridons; man kann den Körper also als den Akridyläther des Thioakridols auffassen.

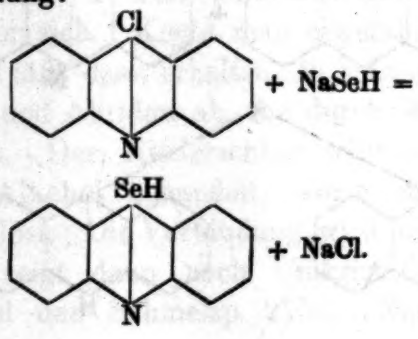
Die Bildung von diesem Akridylthioakridol bei der Darstellung von ms. Chlor- bezw. ms. Bromakridin kann man sich so denken, daß ein Molekül des gebildeten ms. Chlor- bezw. Bromakridin sich mit einem Molekül unzersetztem Thioakridon nach obiger Gleichung zu dem Akridyläther vereinigt.

Wie schon im theoretischen Teil auseinander gesetzt worden ist, wurde nach stattgehabter Untersuchung über Akridon und Thioakridon daraufhin gearbeitet, auch die entsprechende Selenverbindung mit ihren Äthern zu erhalten. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß Thioakridon sich leicht erhalten läßt, wenn man eine wäßrige Schwefelnatriumlösung nur einige Augenblicke mit einer alkoholischen Lösung von Chlor bezw. Bromakridin aufkocht, alsdann mit Kohlensäure fällt und aus 2 prozent. Natronlauge umkristallisiert. Man erhält so die bekannten roten Nadeln von Thioakridon, Schmelzp. 275°. In analoger Weise wurde bei der Herstellung des ms. Selenakridons verfahren.

ms. Selenakridon bezw. ms. Selenakridol,



Dieser Körper entsteht durch die Umsetzung von ms. Chlorakridin mit Natriumselenhydrat oder Natriumselenid nach folgender Gleichung:



Um Natriumselenid herzustellen, verfuhr ich nach Angaben von Carius[1]). Es wurde erst Selenphosphor, P_2Se_5, durch Zusammenschmelzen der beiden trockenen Elemente in quantitativen Mengen bereitet, d. h. 1 Teil rotes Selen auf $^1/_5$ Teil roten Phosphor, und zwar in einem großen Reagenzrohr von schwer schmelzbarem Glase im Kohlensäurestrom. Der Selenphosphor wird im Schwefelsäureexsikkator aufbewahrt, da er durch Feuchtigkeit leicht zersetzlich ist.

Das Selennatrium erhält man nun sehr leicht in Lösung durch Aufkochen von Selenphosphor mit Natronlauge. Diese Lösung kann man ebenfalls nicht lange aufbewahren, da auch sie sich bald zersetzt, indem rotes Selen infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff abgeschieden wird. Man nimmt daher am besten stark gekochtes Wasser zur Lösung des Selennatriums. 5 g Selenphosphor werden durch Kochen in einer nicht zu konzentrierten Lösung von 5 g festem Natron aufgelöst. Man kocht das Reaktionsgemenge ungefähr 10 Minuten lang am Rückflußkühler, filtriert ab nnd fällt das entstandene Selenakridon mit Kohlensäure. Aus dem Filtrat wird der Rest des Selenakridons mit verdünnter Salzsäure abgeschieden. Die Rohausbeute ist fast quantitativ. Da sich aber in dem Niederschlag Akridon befindet, und auch beim Umkristallisieren sich das Selenakridon teilweise in Akridon und Selen spaltet, so beträgt die Ausbeute an reinem Selenkörper ungefähr 80 %. Behufs Reinigung wird die Verbindung aus verdünntem Aceton umkristallisiert, woraus man sie in Form schwarzbrauner Nädelchen von Schmelzp. 238° erhält. Ebenso reagiert ms. Bromakridin mit Selennatriumlösung, indem sich auch so schwarze Nädelchen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten ließen.

Die Lösung des Selenakridons in Alkohol und Aceton hat eine schöne tiefrotviolette Farbe. Die Lösung in alkoholischem Natron ist rot; diejenige in Aceton, Alkohol, Alkali scheidet beim Kochen Selen ab und zwar wieder unter Bildung von Akridon. Außer in den genannten Lösungsmitteln ist Selenakridon löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Ligroïn, gar nicht in verdünnten Säuren.

---

[1]) Ann. Chem. 124, 57.

Die Selenbestimmung hatte einige Schwierigkeiten, so daß keine genau stimmenden Resultate erhalten werden konnten. Die Substanz wurde mit rauchender Salpetersäure nach Carius behandelt, und der Rohrinhalt einige Male mit konzentrierter Salzsäure eingedampft, um die Salpetersäure zu vertreiben und möglicherweise gebildete Selensäure zu reduzieren. In der schwachen Salzsäurelösung wurde dann nach Jannasch und Müller[1]) das Selen als schwarzes Selen mit Hydrazinsulfat gefällt. Ein annähernd stimmendes Resultat gab unten stehende Analyse. Daß aber tatsächlich doch die reine Verbindung vorlag, bewies die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung sowie die Stickstoffanalyse.

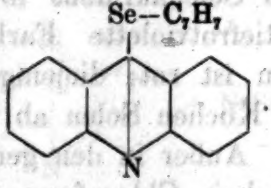
0,1577 g Substanz gaben 0,448 g Se.
0,1485 g Substanz gaben 0,3280 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.
0,1589 g Substanz gaben 7,6 ccm N bei 24° und 744 mm B.

	Berechnet für $C_{13}H_9NSe$ (Mol.-Gew. 258):	Gefunden:
C	60,46	60,20 %
H	3,49	3,97 „
N	5,42	5,24 „
Se	30,62	28,40 „.

Bei der Verbrennung erwies es sich als notwendig, eine Schicht feinen Bleichromats hinter die reduzierte Kupferspirale zu legen, um zu verhindern, daß eventuell nicht gebundene selenige Säure in die Absorptionsapparate gelange.

Aus dem meso-Selenakridon lassen sich alsdann, wie beim Thioakridon, durch Einwirkung von Halogenalkylen, sowie Di- und Trinitrochlorbenzol Selenäther darstellen, deren Verhalten den entsprechenden Thioäthern durchaus gleicht.

Der Benzyläther des Selenakridols,



Diesen Körper erhält man auf folgende Weise: 0,5 g Natrium werden in 60 g Alkohol gelöst, worauf man 4 g

[1]) Ber. 31, 23, 88.

Selenakridon zufügt. Die klare Lösung wird dann in der Hitze mit 2,5 g Benzylchlorid versetzt. Nach einiger Zeit, unter starkem Schütteln entfärbt sich die tiefrotbraune Lösung, und es fällt beim Versetzen mit Wasser ein öliger Niederschlag aus, welcher fest wird, wenn man ihn eine Viertelstunde lang in einer Kältemischung stehen läßt.

Diese erste Kristallisation enthält aber noch infolge teilweiser Zersetzung des Äthers Akridon. Das Rohprodukt wird nun in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und mit Wasser gefällt.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus kaltem verdünntem Alkohol, wobei Benzylselenakridon in Lösung geht, während Akridon zurückbleibt, erhält man gelbweiße Nadeln vom Schmelzp. 110°. Dies ist der einzige Körper, welcher höher schmilzt, als die analoge Schwefelverbindung; sonst schmelzen dieselben merkwürdigerweise alle tiefer.

0,1600 g Substanz gaben 0,4063 g CO_2 und 0,0635 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NSe$ (Mol.-Gew. 348):	Gefunden:
C	68,96	69,25 %
H	4,31	4,41 „ .

Der Äther ist löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Er bildet mit verdünnten Säuren, worin er ebenfalls sehr leicht löslich ist, Salze, die schon durch Wasser dissoziiert werden. Durch Alkohol und Kochen mit Säuren oder Alkalien selbst an der Luft wird er gespalten in Akridon und Benzylselenhydrat, das sich durch seinen ganz intensiven Geruch in den kleinsten Mengen verrät. Man trocknet deshalb den Körper schnell im Vakuum über Chlorcalcium und verbrennt ihn dann sofort.

Verseifung des Benzyläthers.

1 g des Äthers wurde mit einer Mischung von 10 g konzentrierter Salzsäure und 10 g Alkohol eine halbe Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten schieden sich namentlich auf Zusatz von Wasser reichliche Mengen von Akridon und Benzyldiselenid aus der roten Lösung ab. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und sodann mit kaltem Äther ausgezogen, worin Benzyldiselenid löslich, Akridon dagegen wenig löslich

ist. Man verdunstet darauf den Äther und kristallisiert den Rückstand aus wenig heißem Alkohol um, wobei man das Diselenid in Form von gelblich weißen Schuppen vom Schmelzpunkt 90°[1]) erhält.

Diese Verseifung beweist also, daß bei der Kondensation mit Benzylchlorid das Benzylradikal an das Selenatom vom Selenakridon getreten ist. Bei der Verseifung bildet sich natürlich primär das Benzylselenhydroxyd C_7H_7SeH, das sich durch seinen intensiven unangenehmen Geruch kennbar macht. Dieses geht dann unter anderem beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure, — ähnlich wie das Benzylmerkaptan sich leicht in Benzyldisulfid verwandelt, — in das in reinem Zustande geruchlose Benzyldiselenid über.

Das bei der Verseifung entstandene Akridon wurde durch mehrmaliges Ausziehen mit Äther von noch vorhandenem Diselenid gereinigt und durch seine intensive Fluoreszenz in Alkohol und Löslichkeit in alkoholischem Natron charakterisiert.

Pikrat. — 2 g reine Base werden in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 2 g Pikrinsäure versetzt, wobei sofort ein brauner Niederschlag entsteht. Derselbe wird abfiltriert und erst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen. Das Salz bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 179°.

0,1720 g Substanz gaben 15,3 ccm N bei 23° und 743 mm B.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NSe.C_6H_3(NO_2)_3OH$ (Mol.-Gew. 577):	Gefunden:
N	9,71	9,80 %.

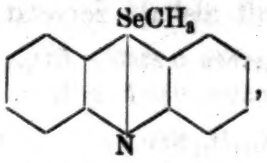
Platinchloriddoppelsalz. — 2 g Benzyläther werden in Alkohol gelöst und mit einer salzsauren Lösung von Platinchlorid versetzt, welche einen braunen Niederschlag ausfällt, welcher abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wird.

0,1881 g Substanz gaben 0,0339 g Pt.

	Berechnet für $(C_{20}H_{15}SeNHCl)_2PtCl_4$ (Mol.-Gew. 1106):	Gefunden:
Pt	17,63	17,54 %.

[1]) Jackson, Ann. Chem. 179, 8.

Methyläther von Selenakridol,

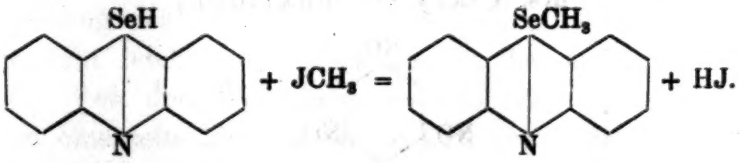


läßt sich nach zwei verschiedenen Methoden erhalten.

I. Man löst 5 g Selenakridon in 60 g 96 prozent. Alkohol, worin vorher 0,5 g Natrium gelöst war. Zu der klaren Lösung fügt man 5 g Jodäthyl und erwärmt die Mischung etwas auf dem Wasserbade unter fortwährendem Schütteln. Alsbald schlägt die Farbe um: die rotbraune charakteristische Farbe des Selenakridons in alkoholischer Lösung wird braungelb. Man setzt Wasser zu, bis sich der ölige Niederschlag nicht mehr vermehrt und bringt denselben alsdann in eine Kältemischung, in welcher derselbe erstarrt. Da dies eine ziemlich lange Zeit erfordert, und der Methyläther außerdem sehr leicht zersetzlich ist, kann man besser folgendes Verfahren einschlagen.

II. Man erhitzt das Selenakridon mit der doppelten Menge Jodäthyl in einem Bombenrohr ungefähr eine halbe Stunde lang im Wasserbade. Um keine zu großen Akridonmengen zu bekommen, ist es erforderlich, ganz trockenes Selenakridon zu verwenden. Das Reaktionsprodukt, das jodwasserstoffsaure Salz des Methyläthers, wird mit sehr verdünntem Ammoniak etwas erwärmt, und die freie Base nachher abfiltriert. Ausbeute = 80%.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das Rohprodukt wird nunmehr mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gekocht, filtriert und sofort mit kaltem Wasser gefällt, sodann drei bis viermal aus kaltem verdünnten Alkohol umkristallisiert und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Der Methyläther bildet weißgelbe Nadeln vom Schmelzp. 108°, ist löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, zersetzt sich aber mit Säuren, wobei er sofort Akridon abscheidet.

Mar. muß auch den Körper so schnell wie möglich verbrennen, da er sich an der Luft alsbald zersetzt.

0,1040 g Substanz gaben 0,2360 g CO_2.
0,1512 g Substanz gaben 0,0571 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NSe$ (Mol.-Gew. 272):	Gefunden:
C	61,76	61,82 %
H	4,04	4,19 „ .

Pikrat. — 1 g Methylselenakridon wird in Alkohol aufgelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 1 g Pikrinsäure versetzt, wobei sich bald ein Niederschlag von gelben Nadeln ausscheidet, die abfiltriert, mit Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet, einen Schmelzpunkt von 176° zeigten.

0,1774 g Substanz gaben 10,5 ccm N bei 22° und 743 mm B.

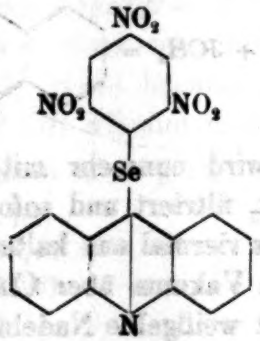
	Ber. für $C_{14}H_{11}NSe.CH_2(NO)_3)_3OH$ (Mol.-Gew. 501):	Gefunden:
N	11,56	11,17 %.

Platinchloriddoppelsalz. — 1 g Methylselenakridon wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und dann mit Platinchloridlösung versetzt. Beim Aufkochen bildet sich ein roter Niederschlag des Doppelsalzes.

0,1020 g Substanz gaben 0,0206 g Platin.

	Ber. für $C_{14}H_{11}NSeHCl)_2PtCl_4$ (Mol.-Gew. 954):	Gefunden:
Pt	20,44	20,19 %.

ms. Pikrylselenakridon,



Zur Herstellung dieser Verbindung verfährt man folgendermaßen:

Man löst 0,6 g Natronhydrat in etwas Wasser, fügt 60 g Alkohol hinzu und löst darin 4 g Selenakridon. Diese ganz erkaltete Lösung wird in kleinen Portionen einer ebenfalls ganz kalten Lösung von 4 g Pikrylchlorid in möglichst wenig Alkohol unter krätigem Umschütteln zugesetzt; der nach einigen Minuten entstehende kristallisierte, rote Niederschlag wird abfiltriert; schließlich fällt man den Rest aus dem Filtrat mit Wasser vollends aus.

Der Thioäther selbst wird vor dem Trocknen im Exsikkator gründlich mit kaltem Wasser gewaschen, um anhaftendes Natriumpikrat zu entfernen. Die Rohausbeute beträgt $5^1/_2$ bis 6 g.

Zur vollständigen Reinigung löst man den Äther in Chloroform und setzt eine gleiche Menge Alkohol hinzu, worauf nach einigen Minuten schöne, rote Nadeln der Base auskristallisieren, welche bei 198° unter Verkohlung sich zersetzt.

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schlecht löslich, am besten noch in Eisessig, Xylol, Benzol, Chloroform, fast unlöslich dagegen in Aceton, Alkohol, Äther und Ligroïn. In verdünnter Salzsäure ist der Äther ebenfalls schwer löslich, in konzentrierten Säuren besser, aber beim Kochen tritt Zersetzung ein in Akridon und bis jetzt unbekannte, unlösliche, selenhaltige Produkte. Wenn man den Äther mit angesäuertem Alkohol kocht, entsteht dann und wann Selenakridon. Die Bedingungen, unter denen die Spaltung in diesem Sinne verläuft, konnte nicht genau festgestellt werden. Die Bildung des Selenäthers, insbesondere die des Pikrylselenäthers geht leichter vor sich, als bei den analogen Schwefeläthern. Von den Thioäthern unterscheiden sie sich dadurch, daß sie einerseits löslicher, anderseits zersetzlicher sind.

0,2135 g Substanz gaben 0,3799 g CO_2 und 0,0457 g H_2O.
0,1388 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 16° und 747 mm B.
0,2071 g Substanz gaben 0,0301 g Selen.

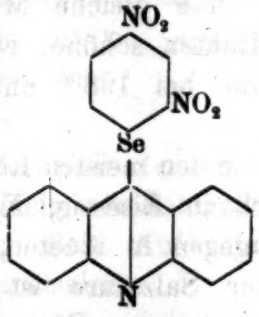
	Berechnet für $C_{19}H_{10}O_6N_4Se$ (Mol.-Gew. 469):	Gefunden:
C	48,63	48,52 %
H	2,13	2,37 „
N	11,94	11,82 „
Se	16,84	14,53 „.

Durch die geringe Basizität dieses Körpers war es nicht möglich, ein reines Platindoppelsalz zu erhalten, ein Pikrat dagegen bildete sich innerhalb 3 Minuten beim Kochen von 1 g fein pulverisiertem Pikrylselenakridon, das in einer alkoholischen Lösung von 1 g Pikrinsäure aufgeschlemmt war. Der Körper bildet gelbe Oktaëder, die bei 166° unter Verkohlung schmelzen.

0,1385 g Substanz gaben 17,4 ccm N bei 19° und 749 mm B.

	Ber. für $C_{19}H_{10}O_8N_4Se.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (Mol.-Gew. 698):	Gefunden:
N	14,04	14,06 %.

Dinitrophenyläther des ms. Selenakridons,



Zur Herstellung dieses Körpers löst man 2 g Natronhydrat in 25 g Wasser, fügt 90 g 96 prozent. Alkohol hinzu und löst darin 5 g Selenakridon, sodann fügt man 5 g in Alkohol gelöstes Dinitrochlorbenzol (1. 2. 4.) hinzu; alsdann entsteht sofort ein dicker weißgelber Niederschlag, der augenblicklich abfiltriert wird, sonst scheidet sich Dinitrophenetol bei der Reaktion mit ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Reinigung wird der Äther entweder direkt aus Xylol umkristallisiert oder in Chloroform gelöst und dann durch Ligroïn abgeschieden. Es scheiden sich alsdann gelbweiße, säulenförmige Kristalle ab, die bei 273° unter Aufschäumen schmelzen. Die Base ist in verdünnten Säuren unlöslich; in starken Säuren und Eisessig tritt beim Erhitzen Zersetzung ein. Bei diesem Äther konnte unter keinen Umständen die Zurückbildung von Selenakridon wahrgenommen werden.

0,1507 g Substanz gaben 0,2989 g CO_2 und 0,0387 g H_2O.
0,2396 g Substanz gaben 22,5 ccm N bei 29° und 744 mm B.

	Berechnet für $C_{19}H_{11}O_4N_3Se$ (Mol.-Gew. 424):	Gefunden:
C	53,77	54,08 %
H	2,59	2,85 „
N	9,90	10,03 „ .

Pikrat. — 2 g Pikrinsäure wurden in Alkohol gelöst und während einiger Minuten mit 2 g reinen fein pulverisierten Dinitrophenylselenakridons erwärmt. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Pikrat bildet gelbe Nädelchen, die bei 218° unter Aufschäumen schmelzen.

0,1798 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 23,5° und 744 mm B.

	Ber. für $C_{19}H_{11}O_4N_3SeCH_2(NO_2)_3OH$ (Mol.-Gew. 653):	Gefunden:
N	12,86	12,97 %.

Platinchloriddoppelsalz. — 2 g des Dinitrophenyläthers werden einige Minuten mit 30 ccm alkoholischer 10 prozent. Platinchloridlösung gekocht; alsdann scheidet sich das Platindoppelsalz in Form eines braunen Pulvers ab.

0,1455 g Substanz gaben 0,0225 g Pt.

	Ber. für $(C_{19}H_{11}O_4SeHCl)_2PtCl_4$ (Mol.-Gew. 1258):	Gefunden:
Pt	15,50	15,46 %.

Zusammenstellung der mesoständigen

Sauerstoff-	Schwefel-	Selen-	Tellur-
	Verbindungen des Akridins		
sehr stabil:	stabil:	etwas zersetzlich:	höchst labil:
Schmelzp. 354°	275°	238°	
gelbbraun	rot	schwarz	
schwer löslich in Alkohol	besser löslich in Alkohol, Alkali und weiteren Lösungsmitteln	bequem löslich	
nicht zu kondensieren mit halogenhaltigem Radikal z. B. Jodmethyl, Dinitrochlorbenzol	bequem zu kondensieren	sehr leicht zu kondensieren	

Gesamttabelle
der in der obigen Abhandlung beschriebenen Körper.

	Name	Formel	Schmelzpunkt
1.	Äthylthioakridon	$C_{13}H_8NSC_2H_5$	65°
2.	Dessen Pikrat	$C_{13}H_8NSC_2H_5C_6H_2(NO_2)_3OH$	182°—183°
3.	Dessen Platinat	$(C_{13}H_8NSC_2H_5HCl)_2PtCl_4$	
4.	o-Nitrobenzylthioakridon	$C_{13}H_8NSC_7H_6NO_2$	129°
5.	Dessen Pikrat	$C_{13}H_8NSC_7H_6NO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	190°—191°
6.	Dessen Platinat	$(C_{13}H_8NSC_7H_6NO_2)HCl)_2PtCl_4$	
7.	p-Nitrobenzylthioakridon	$C_{13}H_8NSC_7H_6NO_2$	152°
8.	Dessen Pikrat	$C_{13}H_8NSC_7H_6NO_2C_6H_2(NO_2)_3OH$	204°
9.	Dessen Platinat	$(C_{13}H_8NSC_7H_6NO_2HCl)_2PtCl_4$	
10.	Pikrylthioakridon	$C_{13}H_8NSC_6H_2(NO_2)_3$	233°
11.	Dinitrophenylthioakridon	$C_{13}H_8NSC_6H_3(NO_2)_2$	290°
12.	Dessen Platinat	$(C_{13}H_8NSC_6H_3(NO_2)_2HCl)_2PtCl_4$	
13.	Dessen Pikrat	$C_{13}H_8NSC_6H_3(NO_2)_2C_6H_2(NO_2)_3OH$	226°
14.	Akridylsulfid	$C_{13}H_8NSC_{13}H_8N$	267°
15.	Selenakridon	$C_{13}H_8NSeH$	238°
16.	Benzylselenakridon	$C_{13}H_8NSeC_7H_7$	
17.	Dessen Pikrat	$C_{13}H_8NSeC_7H_7C_6H_2(NO_2)_3OH$	110°
18.	Dessen Platinat	$(C_{13}H_8NSeC_7H_7HCl)_2PtCl_4$	179°
19.	Methylselenakridon	$C_{13}H_8NSeCH_3$	108°
20.	Dessen Pikrat	$C_{13}H_8NSeCH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	176°
21.	Dessen Platinat	$(C_{13}H_8NSeCH_3HCl)_2PtCl_4$	
22.	Pikrylselenakridon	$C_{13}H_8NSeC_6H_2(NO_2)_3$	198°
23.	Dessen Pikrat	$C_{13}H_8NSeC_6H_2(NO_2)_3C_6H_2(NO_2)_3OH$	166°
24.	Dinitrophenylselenakridon	$C_{13}H_8NSeC_6H_3(NO_2)_2$	273°
25.	Dessen Pikrat	$C_{13}H_8NSeC_6H_3(NO_2)_2C_6H_2(NO_2)_3OH$	218°
26.	Dessen Platinat	$(C_{13}H_8NSeC_6H_3(NO_2)_2HCl)_2PtCl_4$	

Wie sich aus Untersuchungen von Edinger und Arnold, sowie aus den vorhergehenden Versuchen ergeben hat, ist es durch die direkte Vereinigung von Akridon mit Schwefel ge-

lungen, unsere Kenntnis von der Chemie der mesoständigen Akridinverbindungen erheblich zu erweitern, und wie auch schon eingangs bemerkt, kannte man von dieser Körperklasse bislang nur das Akridon und das daraus in geringer Ausbeute entstehende meso-Chlorakridin. Durch die ungleich lockere Bindung des Schwefelatoms in Thioakridon dagegen ist es ermöglicht worden, in fast quantitativen Ausbeuten meso-Chlor-, Brom- und Jodakridin zu erhalten.

Das Thioakridon unterschied sich von Akridon vorteilhaft dadurch, daß man es mit Leichtigkeit der Baumann-Schottenschen Reaktion unterwerfen konnte, was darauf hindeutet, daß die Sauerstoffverbindung in alkalischer Lösung unfähig ist, sich zur Akridolform zu tautomerisieren; dieses war, wie wir gesehen haben, bei der Schwefelverbindung mit Leichtigkeit der Fall; denn es ist nicht nur möglich, mit fetten Halogenalkylen Kondensationen zn Thioäthern zu erzielen, sondern auch mit solchen aromatischen Chlorverbindungen, in denen das Chloratom einigermaßen beweglich war.

Eine neue Körperklasse konnte schließlich gewonnen werden, nachdem man zu der Erkenntnis gelangt war, daß meso-Chlor- und Bromakridin- mit Kaliumsulfhydrat oder Kaliumsulfid behandelt, wiederum Thioakridon gaben, denn es gelang, sämtliche entsprechenden Selenverbindungen des Akridins, sowohl das Selenakridon wie die Selenäther zu erhalten, nachdem man meso-Chlor- und Bromakridin mit Kaliumselenid behandelt hatte.

Über Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile;

von

H. Decker und A. Stavrolopoulos.

(Schluss.)[1])

8-Nitro-1-Methylchinolon.[2])

Wie der Eine von uns in den Berichten[3]) kurz mitteilte, lassen sich die bisher unzugänglichen 8-Nitrochinolinmethyliumsalze durch Addition von Methylsulfat an ortho-Nitrochinolin leicht gewinnen. Das auf diesem Wege dargestellte methylschwefelsaure Salz wurde nach der bekannten Reaktion mit alkalischer Ferricyankalilösung zu 8-NO_2-1-CH_3-2-Chinolon oxydiert. Wir erhielten es als einen Körper, der etwas in seinen Eigenschaften von dem früher auf anderem Wege gewonnenen abweicht. Der Vergleich mit den alten Präparaten zeigte aber, daß sowohl aus dem sog. (δ) als auch dem sog. (z)-Nitrocarbostyril sich dasselbe Nitromethylchinolon vom Schmelzpunkt 133°—134° isolieren läßt und es ist wohl anzunehmen, daß diese aus 1-Bromchinolin gewonnenen Präparate nicht den genügenden Grad von Reinheit besessen haben, wahrscheinlich eine Beimengung von Isomeren enthielten.

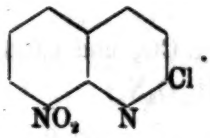
Wir haben den Körper in größeren Mengen aus vollkommen reinem o-Nitrochinolin dargestellt und den erwähnten Schmelzpunkt gefunden. Aus Benzol und Alkohol, in denen er nicht zu schwer löslich ist, kristallisiert er in gelben Nadeln. Aus wäßrigem Alkohol erhält man stets Kristalle von niedrigerem Schmelzpunkt, was vielleicht auch teilweise die früheren Beobachtungen erklärt.

0,2456 g gaben 0,5328 g CO_2 und 0,0846 g H_2O.
0,2144 g gaben 25 cm³ N; b = 723 mm; t = 17°.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2$:	Gefunden:
C	58,83	59,13 %
H	3,92	3,83 „
N	13,18	13,06 „.

[1]) Dies. Journ. [2] **64**, 85; **65**, 300.
[2]) Zahlenbezeichnung nach Beilsteins Handb. [3]) Ber. **36**, Heft 1.

2-Clor-8-Nitrochinolin,



Diese Verbindung entsteht in guter Ausbeute nach der von O. Fischer angegebenen Methode mittels Phosphorpentachlorid aus dem Nitromethylchinolon. Sie ist leicht in Benzol und Chloroform, viel schwerer in Alkohol löslich, und kristallisiert aus letzterem Lösungsmittel in charakteristischen sichelförmigen, zu Büscheln vereinigten Aggregaten aus, denen der Schmelzp. 152° (Normalthermometer) zukommt.

0,1714 g gaben 0,3258 g CO_2 und 0,0388 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_5N_2O_2Cl$:	Gefunden:
C	51,79	51,83 %
H	2,39	2,51 „ .

Wir hofften von diesem Chlor-Nitrochinolin aus zu einem 8-Nitrocarbostyril von größerer Reinheit zu gelangen, als es der eine von uns früher[1]) in Händen hatte, und so den Widerspruch zwischen den von Miller und Kinkelin angegebenen Schmelzp. 168° und dem früher gefundenen 163° zu heben; allein wir haben nur den letzteren bestätigt gefunden. Das Nitrocarbostyril entsteht nach 10 Minuten langem Kochen der Chlorverbindung mit Salzsäure und fällt nach Abkühlen in Form eines hübsch kristallisierenden salzsauren Salzes aus. Der eine von uns hat für diese auffallende Beweglichkeit des in Stellung —2— befindlichen Halogens schon früher die Erklärung gegeben, indem er als Ursache die negative Natur des Stickstoffs im Ringe annahm, die noch durch die salzbildende Salzsäure verstärkt wird.

8-Nitro-1-Äthylchinolon.

Aus dem so gewonnenen Nitrocarbostyril haben wir durch Verwandeln desselben in trockenes Natronsalz und 4—5stündiges Erwärmen mit Jodäthyl auf 150° den Äthyllactamäther gewonnen. Auch in diesem Falle fanden wir einen abweichenden Schmelzp. 87°. In Benzol ist die Verbindung zerfließlich,

[1]) Zur Kenntnis des sog. (γ)-Bromchinolins, dies. Journ. [2] 45, 52.

sie wurde aus Petroläther kristallisiert (hellgelbe glänzende Schüppchen.)

0,1392 g gaben 0,3076 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:	Gefunden:
C	60,55	60,26 %
H	4,58	4,42 „.

2,8-Tribromchinolin.

Behandelt man das 8-Nitromethylchinolon mit einem Überschuß von Bromphosphor bei 150°, so ist das Hauptprodukt der Reaktion ein Tribromchinolin, das leicht isoliert werden kann, da es in Alkohol schwer löslich, in Benzol dagegen leicht löslich ist. Aus letzterem kristallisiert es in großen wohl ausgebildeten Tafeln vom Schmelzp. 165° (Norm. Therm.)

0,1492 g gaben nach der Kalkmethode und Überführung des AgBr in AgCl 0,1746 g AgCl.

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,55	65,40 %.

8-Dibromcarbostyril.

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure wechselt das Tribromchinolin mit Leichtigkeit die 2-Bromgruppe gegen die Oxygruppe aus und es entsteht das entsprechende Bromcarbostyril, das aus Alkohol sich in Nadeln vom Schmelzp. 188° ausscheidet. In verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, konzentrierte fällen das Alkalisalz in schwach gelb gefärbten Würfeln aus.

8-Dinitro-2-Methylchonolon.

Diese Verbindung entsteht, wenn man 8-Nitromethylchinolon in der Kälte mit Schwefelsäure und der berechneten Menge Salpeter nitriert. Sie ist in Alkohol nicht zu schwer löslich und bildet kleine gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 208° (N. T.)

0,1632 g gaben 2918 g CO_2 und 0,0422 g H_2O.
0,1206 g gaben 18 ccm N; $b = 732$ mm; $t = 13°$.

	Berechnet für $C_{10}H_7N_3O_6$:	Gefunden:
C	48,19	48,75 %
H	2,42	2,26 „
N	16,91	17,16 „.

8,6-Trinitro-2-Methylchinolon.

Am besten nitriert man mit möglichst konzentrierter Salpetersäure einige Stunden lang auf dem Wasserbade. Das entstandene Trinitroprodukt besitzt die Eigenschaften des früher beschriebenen aus 6-Nitro-2-methylchinolon erhaltenen Derivates.[1]) Den Schmelzpunkt beider Präparate fand ich am selben Normalthermometer zu 214°—215° und ein aus gleichen Teilen hergestelltes Gemisch zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung. Es ist also damit bewiesen, daß beim Nitrieren des 8-Nitrochinolons eine Nitrogruppe in 6-Stellung und beim Nitrieren des 6-Nitrochinolons eine in 8-Stellung geht, in Übereinstimmung mit den früher entwickelten Ansichten.

Die Analyse des aus 6-Nitrochinolon gewonnenen Körpers ergab folgendes.

0,2114 g gaben 0,3164 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_6N_4O_7$:	Gefunden:
C	40,81	40,84 %
H	2,06	2,14 „

Genf, Universitätslaboratorium.

Notiz über eine mögliche Darstellungsweise organischer Schwefelverbindungen;

von

Alwin Mittasch.

Gelegentlich eines — resultatlos verlaufenen — Versuches, die Verbindung $Ni(CS)_4$ herzustellen, habe ich eine Beobachtung gemacht, über die ich in der vorhandenen Literatur keine Mitteilung gefunden habe und die mir wichtig genug erscheint, sie an dieser Stelle zu veröffentlichen.

---

[1]) Es kristallisiert wie jenes aus Benzol bald mit, bald ohne Kristallbenzol.

Aus Zink und Salzsäure entwickelter, durch Kaliumpermanganatlösung gereinigter und mit Schwefelsäure getrockneter Wasserstoff wurde durch eine Waschflasche mit Schwefelkohlenstoff geleitet und das Gasgemisch durch ein Verbrennungsrohr geführt, das mit Nickelpulver (durch Reduktion von Nickeloxyd mittels Wasserstoff erhalten) gefüllt war. Als dieses Rohr mäßig erhitzt wurde, trat der charakteristische widerwärtige Geruch gewisser organischer Schwefelverbindungen auf.

In einer Kältemischung konnten diese gasförmigen Produkte zusammen mit dem unverändert gebliebenen Teil des Schwefelkohlenstoffdampfes teilweise verflüssigt werden. Die eine Hälfte des Flüssigkeitsgemisches wurde mit Quecksilberoxyd, die andere Hälfte mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt. Wenn auch eine genaue Analyse der auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen infolge der geringen Menge nicht ausführbar war, so ließ sich doch feststellen, daß es sich um Merkaptane, bezw. Thioäther handelte. Eine Probe des mit Quecksilberoxyd erhaltenen (unreinen) Körpers zeigte einen Schmelzpunkt zwischen 65° und 70°.

Derselbe durchdringende und haftende Geruch zeigte sich, wenn statt Wasserstoff Leuchtgas hindurchgeleitet wurde. Die Temperatur war unterhalb Rotglut; da aber die verschiedenen Teile des Rohres ungleich erhitzt waren, so lassen sich über die günstigste Bildungstemperatur der erhaltenen Schwefelverbindungen keine genaueren Angaben machen.

Die nähere Untersuchung der obwaltenden Verhältnisse, die mir persönlich fernliegt, überlasse ich anderen Forschern.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, April 1903.

Über einige Fenchylderivate;

von

J. Kondakow und J. Schindelmeiser.

(Aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Universität Dorpat.)

Durch die Untersuchungen von Kondakow und Lutschinin[1]) wurde festgestellt, daß der Linksfenchylalkohol aus dem Rechtsfenchen bei dem Bearbeiten mit Haloïdverbindungen des Phosphors (PCl_5, PBr_5) und Haloïdwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HJ) ein Gemenge von Haloïdanhydriden gibt, von denen die einen beim Bearbeiten mit Alkalien die Haloïdwasserstoffsäuren leicht, die anderen aber sehr schwer abspalten. Dieses zeigte sich besonders scharf bei dem beständigsten von allen Haloïdanhydriden dem Fenchylchlorid, aus welchem es gelang ein sich schwer zerlegendes Chlorid zu gewinnen.

Zweitens werden Tatsachen angeführt, welche mit genügender Klarheit beweisen, daß die sich leicht zerlegenden Haloïdanhydride, die im gegebenen Fall, wie auch bei anderen sekundären hydroaromatischen Alkoholen, als anormale Reaktionsprodukte erscheinen, dem tertiären Isofenchylalkohol entsprechend, da sie ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nach fast identisch sind mit den Additionsprodukten der Haloïdwasserstoffsäuren zum Rohfenchen.

Drittens war dadurch erwiesen worden, daß das Fenchen, welches mit einem solchen Gemenge von Haloïdanhydriden erhalten wird, nicht einheitlich ist, sondern mindestens aus einem Gemenge zweier Isomeren besteht; das eine von ihnen addiert eben so leicht wie das Camphen (Isobornylen) organische Säuren in Gegenwart von Zinnchlorid und gibt Ester des Isofenchylalkohols, während das andere nicht in Reaktion tritt. Dieses letztere ist auch sodann von uns beschrieben worden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 1 (1900); **65**, 1 (1902); Chem. Zeit. **1901**, 25, Nr. 13.

Endlich, indem man sich auf diese und auf analoge Tatsachen stützte, welche in unserem Laboratorium bei der Untersuchung anderer sekundärer hydroaromatischer Alkohole früher[1]) erhalten wurden, war vorausgesetzt worden, daß das Rohfenchen, aus einem Gemenge chemischer (außer physikalicher) Isomeren besteht, die den Isofenchyl- und Fenchylalkoholen entsprechen; weiter war auf den Bau der Fenchene, welche sich im Rohfenchen befinden, hingewiesen worden.[2])

Ungeachtet der Beweiskraft der obenerwähnten Tatsachen, war es doch noch notwendig, durch direkte Versuche aufzuklären, welche Fenchene aus den reinen, dem Isofenchyl- und dem Fenchylalkohole entsprechenden Chloriden erhalten werden und welches die Eigenschaften der Haloïdanhydride dieser beiden Alkohole sind.

Augenblicklich können wir einige weitere Tatsachen über das feste Fenchylchlorid, welches früher der eine von uns in Kürze beschrieben hatte, hinzufügen.[3])

Zur Darstellung dieses Chlorids in möglichst großer Menge war es notwendig, den Fenchylalkohol mit Phosphorpentachlorid in Petroläther lösung bei einer Temperatur, die nicht 0^0 überstieg, wiederholt zu bearbeiten. Das Reaktionsprodukt kann man nach dem Entfernen des Lösungsmittels mit gleicher Bequemlichkeit vor dem Bearbeiten mit alkoholischer Kalilauge der fraktionierten Destillation zur Trennung des Fenchens von dem Chlorid unterwerfen, wie wir es früher taten, oder das beständige Fenchylchlorid wird nach dem Verseifen mit alkoholischer Kalilauge ausfraktioniert, wie wir es jetzt machen.

Sowohl in dem einen als auch in dem anderen Fall wird das beständige Chlorid mit dem in ihm enthaltenen Fenchylalkohol, welcher nach dem Bearbeiten mit Phosphorpentachlorid nachbleibt, wie es von uns früher beobachtet wurde, oder welcher sich auf Kosten des beständigen Chlorids bei dem

---

[1]) Ann. Chem. 315, 273 (1901).

[2]) Bezüglich der Auseinandersetzung mit Hrn. Wallach vergl. dies. Journ. [2] 65, 201 (1902); 65, 586 (1902); 67, 94 (1903): Acta et Commentationes Imp. universitatis Jurjevensis (olim Dorpatensis) 1903, Nr. 2.

[3]) Dies. Journ. [2] 62, 11 (1900).

Bearbeiten mit alkoholischer Kalilauge bildet, wie wir es jetzt konstatiert haben, nochmals mit Phosphorpentachlorid bearbeitet, da das Chlorid vom Alkohol durch fraktionierte Destillation absolut unmöglich zu trennen ist, obgleich dieses Wallach dringlichst empfiehlt.

Nach dem Wiederholen dieser Bearbeitung, falls sie notwendig sein sollte, ist es nicht schwierig, das beständige Chlorid in reinem Zustande zu erhalten.

Das reine feste Chlorid siedet bei 11 mm bei 81°—82°; bei 16 mm bei 83°—84° und schmilzt nicht, wie früher angegeben, bei 79°—80°, sondern, wie wir es jetzt bestimmten, etwas niedriger, bei 75°.

Bei der früheren Chlorbestimmung wurden 19,46 % Cl erhalten, beim Wiederholen dieser Bestimmungen wurden bessere Ergebnisse erhalten. So gaben 0,2602 g der Substanz 0,2230 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Cl	20,55	21,18 %.

Für das spezifische Drehungsvermögen des früheren Präparates war aus den unten angeführten Zahlen berechnet:

$l = 1$ dcm $\quad S = 0{,}48 \quad L$ (Alkohol) $= 20{,}6105$
$p = 2{,}3208 \quad \alpha_D = +18' \quad (\alpha)_D = +16°\,13'.$
$t = 20°.$

Bei der Wiederholung dieser Bestimmung wurde erhalten:

1. $l = 1$ dcm $\quad S = 1024 \quad d_{\frac{20°}{4°}} = 0{,}814, \quad L$ (Alkohol) 8,768.
$p = 11{,}79$ % $\quad t$ 20°
$\alpha_D = +1°\,43' \quad [\alpha]_D = +17°\,88'.$
2. $l = 1$ dcm $\quad S = 2{,}709 \quad L$ (Alkohol) 10,453
$p = 25{,}91$ % $\quad d_{\frac{20°}{4°}} = 0{,}844 \quad t = 20°$
$\alpha_D = +3°\,22' \quad [\alpha]_D = +15°\,39'.$

Das beschriebene Chlorid kommt in seinen Eigenschaften dem Chlorwasserstoffpinen sehr nahe und ist ebenso wie das letztere ungewöhnlich beständig, infolgedessen wird von ihm weder durch starke alkoholische Kalilauge nicht nur auf dem Wasserbade, sondern auch noch durch Erwärmen bei 160° im Verlauf von 8 Stunden, noch durch Kaliumphenolate ganz der Chlorwasserstoff abgespalten; nur bei 180° spaltet starke alkoholische Kalilauge von ihm fast allen Chlorwasserstoff

unter Bildung von Fenchen ab, ein Teil des Chlorids bildet dabei Fenchylalkohol mit einer kleinen Beimengung seines Äthylesters (?). Das Fenchen, welches bei 180° erhalten wird, unterscheidet sich sehr scharf von dem Fenchen aus dem leicht zerlegbaren Chlorid, sowohl durch seinen Geruch, als auch durch die anderen Eigenschaften. Es siedet bei 154°—161°, in größter Menge bei 159°—161°.

$$d_{\frac{21°}{4°}} = 0{,}8631.$$

$$\alpha_{D20°} = -4°\ 10'\ (0{,}5\ \text{dcm}) \qquad [\alpha]_{D20°} = -9°\ 65'.$$

Der Fenchylalkohol, welcher mit ihm zusammen entsteht, siedet bei 197°—201° und hat das Drehungsvermögen

$$[\alpha]_{D20°} = -10°\ 15'.$$

Folglich entspricht dem beständigen Chlorid das hochsiedende Fenchen, welches sich in den Händen von Wallach, Gardner-Cockbern, Bertram-Helle und Bouchardet befand. Dieses Isomere befand sich auch in den niedrigsiedenden Fraktionen des Fenchens, welche nach dem Verfahren von Bertram und Kondakow Isofenchylderivate gaben.

Was die Beziehungen, in denen das feste Chlorid zum anderen Chlorid steht, welches dem Isofenchylalkohol entspricht, und die Umwandlung dieses letzteren anbelangt, so wird darüber an anderer Stelle berichtet werden.

Außer diesen beiden Chloriden, denen ebensolche Bromide und Jodide entsprechen, entstehen beim Bearbeiten des Fenchylalkohols mit konzentrierter Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure, wie darüber schon von uns früher mitgeteilt wurde, noch Dichloride und Dibromide; das erstere war, wie sich jetzt erwies, damals wegen Beimengung von Monochlorid nicht im festen Zustande erhalten worden.

Gegenwärtig sind die Beziehungen dieser interessanten Verbindungen zu den oben erwähnten beiden Chloriden und ihr Verhältnis zu den Metacymolderivaten durchaus festgestellt, nämlich so, wie es schon früher von uns vorausgesetzt war.[1])

Das Dichlorid und Dibromid wird aus Fenchylchlorid oder Fenchylbromid beim Stehen mit der starken Haloïdwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten.

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 8 u. 19 (1900).

Ein Gemenge von Dichlorid und Monochlorid aus dem Fenchylalkohol stellt wie das Gemenge von Chlorwasserstoff-pinen mit dem Dichloranhydrid des Terpins (Berthelot) eine Flüssigkeit vor. Das reine Dichlorid ist kristallinisch, gibt aber keine gut ausgebildete Kristalle. Beim Umkristallisieren aus Ligroïn, Benzol oder Essigsäure werden zwei Arten von Kristallen erhalten, die eine in Form von Nadeln, welche an das Sylvestrendichlorid, die andere in Form von Blättchen, die an das Dipentendichlorid erinnern.

Bei dem Umkristallisieren aus Alkohol wird dasselbe beobachtet, nur ist dieses Lösungsmittel für die Kristallisation besonders des Dibromids nicht geeignet, da die Kristalle sich dabei zersetzen, der Alkohol selbst sich dabei bemerkbar in Essigsäureester umwandelt.

Das reine Dichlorid schmilzt bei 49°—51° und ist optisch inaktiv. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge bei 125° im Verlauf von 5 Stunden gibt er einen Kohlenwasserstoff von der Siedetemperatur 181°—184°. Der Kohlenwasserstoff hat den angenehmen Sylvestrengeruch und ist optisch inaktiv.

$$\frac{d_{21^0}}{4^0} = 0{,}8524 \qquad n_D = 1{,}47713.$$

$$MR = 45{,}01. \qquad MR \text{ berechnet für } C_{10}H_{16} \text{ ⊨} = 45{,}24.$$

Der Kohlenwasserstoff gibt die Carvestren- und Sylvestren-reaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, aber nicht ein blau, wie es Wallach[1]) und Baeyer[2]) beobachteten, sondern mehr mit violettem Stich. Die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Essigsäureanhydrid färbt sich beim Hinzufügen eines Tropfens Schwefelsäure, an der Stelle, wo der Tropfen einfällt, zuerst gelb, beim Schütteln geht die Färbung in violett, dann in himbeerfarben über und dunkelt zuletzt nach.

Diese Reaktion ist, wie wir sehen werden, analog der mit Carvestren von Baeyer, und es wird auch augenscheinlich keine reine Blaufärbung mit dem Sylvestren erhalten.

Den Kohlenwasserstoff, welchen wir erhalten haben, kann man nicht für sehr beständig halten, da er sich an der Luft,

[1]) Ann. Chem. **239**, 27.
[2]) Ber. **27**, 3484 (1894); **31**, 1405, 2067 (1898).

wenn auch nicht rasch, so doch verändert — wahrscheinlich oxydiert.

Von den übrigen chemischen Eigenschaften sind für das erstere sein Verhalten zu den Halogenwasserstoffsäuren untersucht worden. Beim Bearbeiten des beschriebenen Kohlenwasserstoffs mit starker Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur wandelt er sich fast ganz schon am zweiten Tage in eine kristallinische Verbindung um.

Die ungereinigten (nicht umkristallisierten) Kristalle, welche zuvor zwischen Tonplatten zur Entfernung geringer flüssiger Beimengungen und des Bromwasserstoffs getrocknet waren, schmolzen bei 61°—64°. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Ligroïn schmolzen sie bei 59°—60°.

Dieses Dibromid ist nicht sehr beständig, da es sich schon beim Umkristallisieren, besonders aus Alkohol, zerlegt.

Brombestimmung: 0,2486 g Substanz gaben 0,2901 g AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}Br_2$:	Gefunden:
Br	53,49	50,20 %

Das Dibromid war in einer Chloroformlösung optisch inaktiv und reagiert mit Brom.

Da das Defizit an Brom und die leichte Zersetzbarkeit des Bromprodukts durch eine Beimengung von Monochlorid, das eine Diagonalbindung enthält und beim weiteren Behandeln mit Bromwasserstoff sich in das Dibromid umwandelt, erklärt wird, wurde es bei 100° mit Bromwasserstoff erwärmt. Es wurde dabei ein flüssiges Produkt erhalten, welches mit Chloroform extrahiert wurde; durch Verdunsten des letzteren und Einimpfen durch einen Kristall des früheren Dibromids werden blätterige, aber nicht gut ausgebildete Kristalle ausgeschieden. Setzte man zum Dibromid einen Kristall eines anderen Dibromids, welches durch Behandeln eines Fenchens mit Bromwasserstoffsäure erhalten wurde, so schieden sich einzelne Kristalle in rhombischen Tafeln von ausgezeichneter Form ab; die kristallographische Messung wird etwas später aus geführt werden. Die Kristalle schmelzen bei 56,5° und sehen anders aus, als die des ursprünglichen Dibromids; worauf dies beruht, wird die weitere Untersuchung zeigen.

Dibromid aus dem Fenchylbromid.

Das andere Dibromid, welches zum Einimpfen des obenangeführten diente, wurde aus dem Fenchylbromid beim Bearbeiten mit starker Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Die Kristalle des Dibromids, die Analyse war schon früher[1]) angegeben, sind zweierlei Art, die einen schmelzen bei 49°, die anderen bei 52,5°.

Carvestren nach Baeyer.

Zur weiteren Charakterisierung des Kohlenwasserstoffs aus dem Dichlorid hielten wir es für notwendig, ihn vor allen Dingen mit dem Carvestren und Sylvestren zu vergleichen, da beim Auflösen der Diagonalbindung im Fenchylalkohol gerade die Bildung eines dieser beiden Kohlenwasserstoffe zu erwarten war.

Das Carvestren, welches, wie man annimmt, ein optisch inaktives Sylvestren vorstellt, war zuerst von Baeyer[2]) aus dem von ihm entdeckten, und untersuchten in drei optischen Isomeren bekannten Carvon dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurde das Keton, welches die Trimethylenbindung an der Carbonylseite enthielt, durch das Oxim in das Carvylamin umgewandelt, dieses in das Vestrylamin übergeführt und nach Abspalten von Ammoniak das Carvestren erhalten.

Als Ausgangsmaterial dient uns, wie auch Baeyer, das Carvon, welches wir aber nicht aus dem Bromwasserstoffdihydrocarvon, wie Baeyer, darstellten, sondern aus dem Chlorwasserstoffdihydrocarvon, wie es von uns früher erhalten und beschrieben[3]) wurde.

Das Rechts-Carvon, welches als Ausgangsmaterial diente, hatte

$$d_{20^\circ} = 0{,}954; \qquad (\alpha)_{D20^\circ} = +\,63{,}06^\circ;$$

das Dihydrocarvon siedete bei 221°—223°,

$$d_{20^\circ} = 0{,}926; \qquad n_D = 1{,}47168; \qquad (\alpha)_{D20^\circ} = -\,17{,}97^\circ.$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 190 (1900).

[2]) Ber. **27**, 1915 u. 3485 (1894); **28**, 639, 1586 (1895); **29**, 3, 2796 (1896); **31**, 1401, 2067 (1898); Brühl, Ber. **32**, 1222 (1899); Semmler, Ber. **34**, 708 (1901).

[3]) Dies. Journ. [2] **56**, 248.

Vermittelst Chlorwasserstoff und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur wurde es in das Chlorketon umgewandelt.

Es siedete bei 11 mm bei 126°—128°, $d_{20°} = 1{,}026$, $n_D = 1{,}47887$.

$MR = 51{,}61$. Berechnet: 52,08. $(\alpha)_{D20°} = -11{,}94°$.

Beim Behandeln dieses Chlorketons mit alkoholischer Kalilauge wurde ein Carvon erhalten, das bei 13 mm zwischen 100° und 102° siedete.

$d_{20°} = 0{,}956$, $n_D = 1{,}4478$, $MR = 44{,}53$, berechnet 44,13,

$(\alpha)_{D20°} = +174{,}22°$, d. h. es hatte ein größeres Drehungsvermögen als das von Baeyer.[1]) $(\alpha)_D = +173{,}8°$, aus dem Carvon $+62°$.

Das Oxim aus dem Carvon stellt, auch wie das von Baeyer, eine Flüssigkeit vor; im ungereinigten Zustande war es grünlich gefärbt, nach der Destillation farblos, es siedete bei 12 mm bei 130°—132°.

$d_{20°} = 1{,}018$. $n_{D20°} = 1{,}47955$. $(\alpha)_{D20°} = -255{,}65°$.

Dieses Oxim wurde genau nach der Vorschrift von Baeyer[2]) zum Carvylamin reduziert und dann in das Vestrylamin umgewandelt.

Ein großer unerwarteter Verlust entstand wahrscheinlich dadurch, daß nicht das ganze Oxim bei den von Baeyer angegebenen Bedingungen reduziert wird, wie es auch bei anderen Oximen stattfindet; beim andauernden Verdampfen verflüchtigt sich dasselbe. Wahrscheinlich geschah dasselbe auch bei Baeyer, da er aber nicht genau die Reaktionsbedingungen und Menge der Substanz beschrieben hat, so war es uns unbekannt.

Das erhaltene Amin wurde genau nach der Baeyer'schen Vorschrift zu Carvestren umgearbeitet, von dem wir nach dem Entfernen chlorhaltiger Beimengungen 10 g erhielten.

Es siedete in großen Intervallen zwischen 177° und 186°.

$d_{20°} = 0{,}847$. $n_D = 1{,}4851$.

$MR = 43{,}79$. Theorie für $C_{10}H_{16}F^2 = 41{,}44$ (45,24).

$(\alpha)_D = -52{,}73°$.

Unser Kohlenwasserstoff gleicht dem Kohlenwasserstoff von Baeyer darin, daß er die Carvestrenreaktion nicht rein blau, sondern violett gibt; von dem Baeyer'schen ungereinigten

---

[1]) Ber. 28, 639 (1895). [2]) Das. 27, 3486 (1894).

Kohlenwasserstoff unterscheidet er sich durch die Siedetemperatur und besonders durch das Drehungsvermögen, da er dieses nach Baeyer nur „in geringstem Maße" besaß.

Den Kohlenwasserstoff reinigten wir nicht durch Chromlösung, wie es Baeyer zur Entfernung des vorausgesetzten Terpinen tat und wodurch wahrscheinlich Baeyer einen Mißerfolg hatte, sondern durch Bearbeiten mit Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei wurde aber anstatt eines kristallinischen Bromderivates ein flüssiger Körper erhalten, welcher schwerer als Wasser war und auch nicht beim Abkühlen und Impfen mit kristallinischem Dibromid kristallieren wollte.

Bei der Destillation siedet dieses Bromderivat bei 11 mm zwischen 85° und 138°; auch die Fraktion von 130°—138°, welche die Siedetemperatur bekannter Dibromide (Dipentendibromid siedet bei 13 mm bei 138°—140°) hatte, kristallisiert nicht nach wiederholtem Bearbeiten mit Bromwasserstoffsäure beim Erwärmen und verändert auch nicht seine übrigen Eigenschaften. Da es beim Bearbeiten mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade sich nicht ganz zum Kohlenwasserstoff zerlegte, so wurde es mit alkoholischer Kalilauge auf 150° erwärmt. Nach dieser Behandlung ist der von den Verharzungsprodukten abgetrennte Kohlenwasserstoff optisch inaktiv.

Er siedet bei 169°—176°, $d_{20°} = 0{,}828$, $n_D = 1{,}4706$, $MR = 45{,}69$, Theorie für $C_{10}H_{18}$ ⊧ = 45, 64.

In das Verharzungsprodukt hat sich augenscheinlich der hochsiedende Anteil, d. h. das erwartete Carvestren umgewandelt, welches, obgleich es ebenso wie das Sylvestren als einer der beständigsten Kohlenwasserstoffe angesehen wird, doch durch Alkalien, wie auch Säuren verharzt. Der zurückgebliebene Kohlenwasserstoff besteht zum größten Teil aus einem Kohlenwasserstoff, der niedriger siedet als der frühere; wie es scheint, hat er nur eine Doppelbindung. Wahrscheinlich stellt er ein Menthen vor, was auch dadurch bestätigt wird, daß er mit Bromwasserstoffsäure ein flüssiges Bromid gibt, welches bei 12 mm bei 90°—101° siedet, d. h. er entspricht seiner Siedetemperatur nach dem Bromwasserstoff-Carvo- oder Menthomenthen.

Folglich stellt das von uns nach dem Baeyer'schen

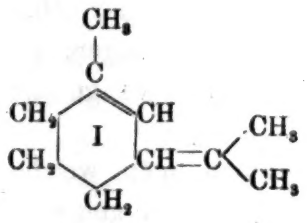
Verfahren dargestellte Carvestren keinen reinen Kohlenwasserstoff vor, sondern besteht mindestens aus zwei Kohlenwasserstoffen, einem mit einer und einem anderen mit zwei Doppelbindungen.

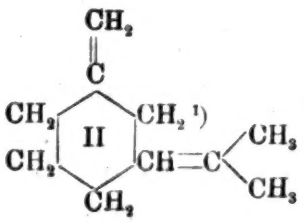
Ein solches Kohlenwasserstoffgemenge, aber mit größerem Gehalt von Carvestren wird wahrscheinlich Baeyer selbst gehabt haben, wie man annehmen muß. Erstens, weil das von ihm ausfraktionierte Rohcarvestren von der Siedetemperatur 180°—186° beim Behandeln mit dem Oxydationsmittel einen Rückstand gab, von dessen Eigenschaften nur bekannt ist, daß er nicht die Carvestrenreaktion gab; er stellt wahrscheinlich das Carvomenthen vor. Zweitens darum, weil die von ihm aus dem Kohlenwasserstoff erhaltenen Bromderivate einen flüssigen Anteil enthielten, über welchen Baeyer keine Angaben macht.

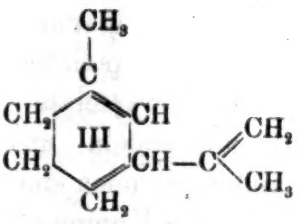
Der reinste, von Baeyer aus kristallinischem Dibromid erhaltene Anteil siedete „über Natrium größtenteils bei 178° corr.“, d. h. er enthielt noch niedriger- und höhersiedende Teile. Dann konnte das Ausgangscarvon nach dem Darstellungsverfahren, wie es Baeyer angewandt hat, nicht rein sein; wie wir früher nachgewiesen haben, isomerisiert sich das Dihydrocarvon unter der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure zu Carvenon. Es ist umsomehr wahrscheinlich, daß das Bromwasserstoffdihydrocarvon von Baeyer nicht in reiner Form abgeschieden worden ist, da in ihm nicht der Bromgehalt bestimmt worden ist; Baeyer selbst sagt, daß er das Carvon von den ungesättigten Beimengungen hat reinigen müssen. Alles berücksichtigend, kommt man unwillkürlich zur Folgerung, daß noch niemand im Besitz von reinem Carvestren war, da Baeyer einen Kohlenwasserstoff unter den Händen hatte, der aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen (Carvestren, Metamenthadien von Harries) und einer Doppelbindung (Caren[1]), Metamenthen-Carvomenthen) bestand. Wenn dem so ist, so sind uns auch die physikalischen Eigenschaften des reinen Carvestrens unbekannt, was um so wahrscheinlicher ist, weil man beim Lesen der Baeyer'schen Abhandlung unwillkürlich

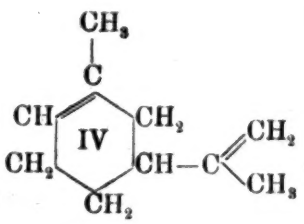
[1]) Zur Darstellung desselben, da wir es für wesentlich halten, haben wir schon die nötigen Versuche gemacht.

den Eindruck bekommt, daß er nur im Besitz einer sehr kleinen Menge dieser Verbindung war, infolgedessen konnten die physikalischen Eigenschaften nicht genau bestimmt werden. Beim Vergleich des Baeyer'schen Verfahrens mit dem von uns für die Darstellung des Carvestrens angegebenen ist das unserige das bessere. Aber unser Kohlenwasserstoff, der in seiner Siedetemperatur dem Rohcarvestren ähnlich ist, unterscheidet sich von Baeyers Carvestren aus dem Dibromid, ebenso vom Sylvestren und Metamenthadien; dabei wurden noch dieselben Unterschiede beobachtet, wie sie in der Parareihe zwischen den Limonenen einerseits und dem Terpinen und Terpinolenen andererseits beobachtet wurden. Wenn wir dabei noch die Unterschiede in der Farbenreaktion berücksichtigen, so müssen wir bis zur Aufklärung der Konstitution unseres Kohlenwasserstoffs für denselben folgenden Bau annehmen:

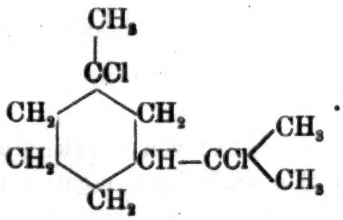








Das Dichlorhydrat, aus welchem es erhalten wurde, wird dann sein:



[1]) Semmler (Ber. 34, 717, 1901), hielt das Rohcarvestren von Baeyer für eine Pseudoform und das aus dem Dibromid mit Chinolin für eine Orthoform. Ich führe hier eine kleine Berichtigung an. Die Be-

Die Tatsache, daß aus dem Fenchylalkohol durch Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure Dichlorhydrate und Dibromhydrate von oben angegebenem Bau entstehen, gibt einen weiteren neuen Beweis, der die Konstitution des Fenchylalkohols und seinen Übergang in Metamenthanderivate bestätigt.

Andererseits weist die Bildung von Dihaloïdverbindungen des Metamenthans, welche die Haloïdatome bei den tertiären Kohlenstoffatomen enthalten, darauf hin, daß sie sich auf Kosten der tertiären (Isofenchyl-) Derivate gebildet haben, welche Isomerisationsprodukte des sekundären Fenchylalkohols vorstellen; dadurch werden nochmals unsere früheren Schlüsse bestätigt. Nach alledem steht zu erwarten, daß aus dem reinen Isofenchylalkohol und aus seinen Haloïdanhydriden die Darstellung des Carvestrens eine noch günstigere sein wird Außerdem wird durch diese Tatsachen noch die Frage angeregt über die verschiedene Auflösbarkeit der Diagonalbindung bei den verschiedenen Terpenverbindungen, je nach ihrem Bau; dieses veranlaßt uns, jetzt dieser Frage näher zu treten.

Aus einer ganzen Reihe von Untersuchungen, welche diese Frage angeht, besonders aber aus den Untersuchungen von Armstrong-Kipping[1]) über Kampfer und von Marsch über Fenchen[2]), ist bekannt, daß diese beiden ähnlichen Ketone beim Bearbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure sich in unsymmetrisches Acetylorthoxylol umwandeln und der Kampfer und seine nächsten Derivate außerdem noch eine ganze Reihe anderer intermediärer Produkte zwischen Kampfer, Cymol oder Carvarol gibt, wie es durch andere Untersuchungen gezeigt wurde. Diese Umwandlungen finden, wie es aus den Arbeiten von Bredt[3]) ersichtlich ist, unter der Auflösung des Kampfoceanringes statt.

---

zeichnung Pseudoterpene ist zuerst von Markownikow (Journ. d. russ. phys. chem. Gesell. 24, 159, 1892) und nicht von Semmler gegeben worden. Das von diesem zur Unterscheidung der Kohlenwasserstoffe angegebene Beckmannsche Gemisch halten wir für zweifelhaft, da mit einigen Pseudoterpenen die Reaktion nicht gelingt.

[1]) Journ. Chem. Soc. 63, 75. [2]) Das. 75, 1058 (1899).

[3]) Ann. Chem. 314, 369 (1900).

Zu dieser Kategorie von Tatsachen gehört auch die Untersuchung des Jodwasserstoffpinens[1]), welches beim Bearbeiten mit Silberacetat in Essigsäurelösung Terpineolacetat und Dipenten gibt, wenn wir eine Garantie hätten, daß das Jodid rein ist. Nach wie vor nehmen wir an, daß in diesem Jodid verschiedene Beimengungen enthalten sind, unter anderen Terpineol, welches auch zum Teil in Form von Acetat bei der angeführten Bearbeitung erhalten worden ist; zum Teil ging es in das Dipenten über. Wenn das Jodid nach der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wiederum mit Jodwasserstoff bearbeitet worden wäre, so hätte man mehr Gewißheit über die Reinheit desselben; der Forscher, der es in den Händen hatte, hat es nicht einer derartigen Reinigung unterzogen. Eine indirekte Bestätigung unserer Zweifel sehen wir darin, daß weder das Chlorwasserstoffpinen, noch Bromwasserstoffpinen bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff sich in Dipentenderivate umwandeln. Nur beim Erwärmen mit diesen Haloïdwasserstoffsäuren geben die angeführten Borneolhaloïdanhydride bei 100° (mit Bromwasserstoff) und bei 180° (mit Chlorwasserstoff) Auflösungen im Camphoceanringe unter Bildung von Dipentenderivaten. Bestimmtere Resulate sind von uns bei wiederholter und andauernder Bearbeitung (100 Stunden lang) des Borneols und Isoborneols mit Bromwasserstoffsäure bei 100° erhalten worden. Diese beiden Alkohole wandeln sich in ein und dasselbe Dibromid um, dabei das Isoborneol schwerer als das Borneol.

Diese Bromverbindungen neigen nicht zur Kristallisation, ähnlich den Dihaloïd- und Dijodidterpenderivaten, welche die Haloïde im Ringe und in der Kette, in der sekundär-tertiären oder sekundär-sekundären Lage enthalten[2]). Solche Dihaloïdverbindungen verwandeln sich außerdem augenscheinlich nicht in das entsprechende Terpinen oder sie wandeln sich nur äußerst schwierig um, was jetzt systematisch untersucht wird.

---

[1]) Ber. 32, 2324 (1899).

[2]) Das Glykol aus dem Diosphenol mit Bromwasserstoff, Dihydrocarveol mit Salzsäure, das Glykol Oxytetrahydrocarvol mit Bromwasserstoff, nichtkristallinische Dichloride sind zusammen mit den Haloïdanhydriden des Terpins von uns auch aus dem Phenylalkohol erhalten worden.

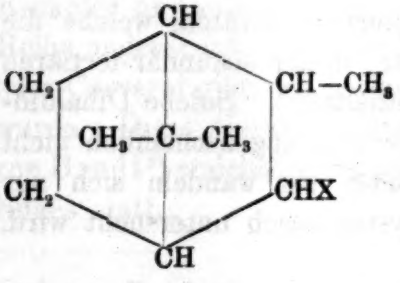
Das kristallinische Dibromid aus dem Borneol und Isoborneol siedet bei 12 mm bei 139°—142° und ist optisch inaktiv. Nach dem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge wurde ein optisch inaktiver Kohlenwasserstoff mit charakteristischem Limonengeruch erhalten.

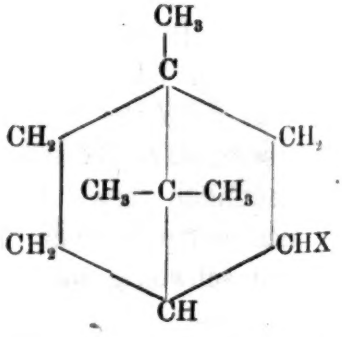
Er siedete bei 173°—175°, $d_{20°} = 0{,}843$, $n_D = 1{,}47586$, $MR = 45{,}96$, Theorie nach Traube für $C_{10}H_{16}$ 46,10.

Der ein anderes Mal erhaltene Kohlenwasserstoff siedete bei 174°—179°, war optisch inaktiv, $d_{20°} = 0{,}844$; $n_D = 1{,}47588$.

Durch Addition von Chlorwasserstoffsäure wurde ein flüssiges Dichlorid erhalten. Nach der Unfähigkeit dieses Kohlenwasserstoffs, kristallinische Derivate mit Chlor- oder Bromwasserstoff zu geben, muß man annehmen, daß er irgend einen Kohlenwasserstoff der Menthadiene oder Terpinene (?) vorstellt.

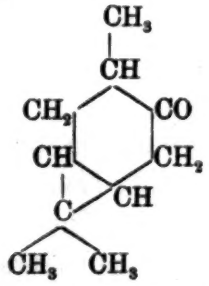
Durch diese Tatsachen wird festgestellt, daß die Haloïdanhydride des Borneols und Isoborneols durch Einwirkung von Haloïdwasserstoffsäuren sich augenscheinlich umwandeln in Paramenthadienchloridderivate unter Auflösung des Camphoceanringes, nur schwieriger als die Fenchylderivate, in welchen ungeachtet der nahen Beziehung ihrer Konstitution zu den Borneolderivaten die Fähigkeit, die Diagonalbindung aufzulösen, stark ausgebildet ist, sie geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Natürlich ist dieses bedingt, wie wir beim Vergleich sehen, durch die verschiedene Lagerung der Methylgruppe.

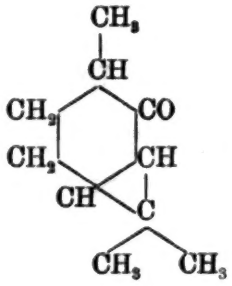




Uberhaupt ist aus den Literaturangaben mit genügender Bestimmtheit ersichtlich, daß die Leichtigkeit, mit welcher die Diagonalbindung bei den Terpenverbindungen aufgelöst wird, eine sehr verschiedene ist, sie hängt augenscheinlich von vielen bis jetzt noch nicht genügend kontrollierbaren Bedingungen

ab. Jedenfalls ist am meisten Befähigung den Ring aufzulösen im Trimethylenring vorhanden, wie z. B. bei dem Thujon und Carvon,





einschließlich der Phellandrenderivate.

Dann folgen die Verbindungen, welche die Tetramethylen (Pinen)-gruppe, die Pentamethylengruppe u. s. w. enthalten. Inwieweit auf diese Eigenschaft der Bau der Verbindung Einfluß hat, ist ersichtlich aus Thujyl- und Carvonderivaten einerseits und den Fenchyl- und Borneolderivaten andererseits. Weiter hat auf diese Eigenschaft auch der Charakter des Haloïds (Cl, Br, J) einen Einfluß, wenn das Ergebnis ein verschiedenes bei den Verbindungen ist. Zur allseitigen Aufklärung der angegebenen Gesetzmäßigkeiten sind in unserem Laboratorium entsprechende Versuche mit Verbindungen von verschiedener Funktion (Kohlenwasserstoffe, sowohl gesättigte als ungesättigte, Ketone, Alkohole und Säuren) mit diagonaler Bindung unternommen.

5./14. Juni 1903.

Neue chemische Theorie;[1])

von

Ludwig Zeschko.

Diese neue Theorie ist die Vereinigung der jetzt herrschenden unitaren „Strukturtheorie" mit der bisher von letzterer als unrichtig angesehenen und behandelten „Theorie des chemischen Dualismus" und ist die wirkliche „Lösung" eines „Problems" im höheren Sinne neuphilosophischer Begriffsbestimmung.

Ihr ist demnach nicht bloß die materielle — um nicht zu sagen materialistische — Tatsache des „Atomes", wie bisher, sondern in selbständiger ursprünglicher — nicht abgeleiteter — Begriffserfassung, auch das zwischen den Atomen in ihren Valenzkräften, jedoch ohne Aufgabe ihrer doppelten materiellen Grundlage je zweier Atome, Tätige — Dyne —: der elementarste Bestandteil der „Verbindungen" oder „Molekeln", die daher in diesem Betracht Gesamtheiten von Dynen oder Bindungen, Bindungsgattungen, also „dynische" Größen sind. Dieser in erster Linie „statische" Gesichtspunkt wird auch in der nächten Arbeit — Physikochemie — bei der stöchiometrischen Behandlung der chemischen Verbindungen durchgeführt werden: Die Atomkonstanten werden zu Dynenkonstanten.

Ätzkali KOH gliedert sich statisch nicht K.OH oder KO.H — das sind dynamische oder prozessuelle Gliederungen —, sondern K$\overset{|}{\underset{|}{O}}$H: so, daß die Molekel dieses Stoffes tatsächlich aus den beiden dynischen Gattungen des Kaliumoxydes $\frac{K_2O}{2}$ und des Wasserstoffoxydes oder Wassers $\frac{H_2O}{2}$ besteht, wie dies die dualistische Theorie in unbewußter Erfassung der chemischen „Statik" behauptet hatte; und so, daß sie andererseits gleichwohl unitar konstituiert ist. Ätzkalk ist konstituiert:

$$Ca\begin{matrix}:\overset{|}{\underset{|}{O}}:H\\:\underset{|}{\underset{|}{O}}:H\end{matrix}, \text{ neutheoretisch,}$$

$$CaO.OH_2, \text{ dualistisch.}$$

---

[1]) Einige kurze Mitteilungen aus der in sich abgeschlossenen ersten Hälfte des demnächst unter dem gleichen Titel erscheinenden Buches.

Diese „dynische“ Auffassung erst begründet die „statische Chemie“ als solche, deren Standpunkt durch die Theorie des Dualismus und die Suche nach der „absoluten“ Konstitution im geschichtlichen Entwicklungsgange der chemischen Theorie anfänglich sichtlich erstrebt war, der aber erst jetzt gesichert ist, denn die allein herrschend gewordene, in der Strukturtheorie zur Geltung gekommene oder in ihr betätigte „rationelle“ Auffassung ist die des dynamischen oder Prozeßstandpunktes.

Die bisherige Benennung, wie Kaliumhydroxyd oder Ca-Hydroxyd, gehört nur der dynamischen Chemie — Prozeßchemie — an. Für die statische Chemie — der eigentlichen Konstitutionschemie — muß die Berzelius'sche Nomenklatur wieder und im gesamten Gebiete der Chemie aufleben gemacht werden.

Zum Behufe der gründlichen und allseitigen Durchführung des Dualismus innerhalb des unitären Systems ist folgende Änderung der Valenzen der Grundstoffe von Nöten; in der neuen Theorie sind:

2-wertig: H, K, Na, Li u. s. w., die Halogene Fl, Cl, Br, J: überhaupt die bisher einwertigen.

4-wertig: C, Si u. s. w.; O, S, Se, Te; Pt, Pd . .; Mg, Ca, Ba, Sr u. s. w., kurz: die bisher vier- und die bisher zweiwertigen.

6-wertig: N, P, Sb, As; Al, Cr u. s. w.: die bisher dreiwertigen.

Das Hervorstechendste der neuen Valenzlehre ist die überall, durch das ganze Gebiet der Chemie konsequent, ohne jegliche Ausnahme durchgeführte Konstanz der Valenz.

A) Kurze Betrachtung einiger der typischen, durch die neuen Valenzen gegebenen Verhältnisse der Grundstoffe mit Ausnahme des Kohlenstoffes.

Der Salmiak oder das bisher sogen. Chlorammonium $NH_4.Cl$ ist als „Chlorwasserstoff-Ammoniak“

$$\begin{matrix} H: \\ H: \end{matrix} N \cdot \frac{\dot{H}|}{|\dot{H}} \cdot Cl, \quad \text{neue Formel}^1),$$

$NH_3.HCl$, dualistische Formel,

---

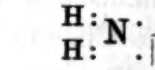
[1]) Die punktierte, durch die Atome hindurchgehende Linie ist eine dynische oder statische, die volle zwischen den Atomen die ihr ent-

unitar und dual — also beides kopulativ und nicht mehr alternativ — konstituiert. Ebenso das Schwefelammonium $(NH_4)_2S$ als „Schwefelwasserstoff-Zweifachammoniak“:

neu,

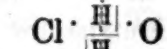
$$SH_2 \,.\, 2HNH_2,$$ dualistisch,

Ammoniumhydroxyd als „Ammoniak-Wasser“



$$H_2NH.HOH$$ u. s. w.

Durch die neue Valenzlehre werden die „Kristallwasserverbindungen“ als unitar — und dual — gebildet darstellbar. Z. B. $ClH + 2H_2O$:



$$ClH.2H_2O.$$

Die neue Theorie gibt der „Associationstheorie“ der Lösungen der sogen. „Elektrolyte“ die nötige theoretische Grundlage, denn ebenso wie bei den Kristallwasserverbindungen vollzieht sich ganz leicht die chemische Vereinigung von Säuren, Basen und Salzen mit Wasser in ihren „Auflösungen“. Diese theoretische Möglichkeit der Vereinigung von chemischen Lösungsmitteln und gelöstem Stoff zu einem einheitlichen chemischen Körper verleiht der Associationstheorie eine bedeutende Stütze gegenüber der jetzt noch herrschenden „elektrolytischen Dissociationstheorie“. Ihr „Erweis“ wird jedoch auf anderem direkten Wege in der weiteren, der Physikochemie gewidmeten Arbeit erbracht werden.

B) Kohlenstoff- oder organische Chemie.

Nicht Methan CH_4 und Kohlendioxyd CO_2, die sich empirisch, da sie gesättigt sind, als „normale“ Verbindungen aufgedrängt hatten, sind maßgebend für die Valenzbestimmung

---

sprechende dynamische oder Prozeßlinie: beide scheiden die Qualitäten, aus welchen die Verbindung, die Molekel zusammengesetzt ist: jene dynisch, diese dynamisch.

ihrer Elemente, sondern das Äthylen C_2H_4 und das Kohlenoxyd CO.

Erstere und alle Paraffine sind dual konstituiert, d. h. sie bestehen aus zwei verschiedenen Dynengattungen:

1. aus der kohlenwasserstofflichen $(CH_2)_n$ und
2. aus der wasserstofflichen H_2 bezw. sauerstofflichen $\frac{O_2}{2}$.

Z. B.

Methan: $H:C\cdot\frac{\dot{H}|}{\cdot|\dot{H}}\cdot H$,

$CH_2 . H_2$.

Kohlendioxyd: $C\overset{:\dot{O}}{:\dot{O}\cdot\cdot}$

$CO . \frac{O_2}{2}$.

Ganz allgemein $(CH_2)_n + H_2$.

Die Äthylene besitzen nur eine Dynengattung: die kohlenwasserstoffliche und nehmen daher die Mitte ein:

$(CH_2)_n$

Die Acetylene sind auch dual zusammengesetzt, besitzen aber im Gegensatze zu den Paraffinen als zweite Dynengattung die dynische Kohlenstoffqualität. Z. B.

Acetylen: $H:\dot{C}:\dot{C}:H$

$\frac{CH_2}{2}\cdot\frac{C_2}{2}\cdot\frac{CH_2}{2} \longrightarrow CH_2\cdot\frac{C_2}{2}$.

Allgemein: $(CH_2)_n + \frac{C_2}{2}$.

Die übrigen einfachen organischen Verbindungen — einfache Derivate — der Paraffingruppe haben an Stelle der dynisch elementaren Wassertoffqualität andere Qualitäten, wie die des Wassers, des Schwefelwasserstoffs, Chlorwasserstoffs, Ammoniaks u. s. w.:

Paraffine: $\overbrace{(x\,CH_2)}\,.\dot{H}.\,C\cdot\frac{\dot{H}|}{\cdot|\dot{H}}\cdot H$

Alkohole: „ $.\dot{H}.\,C\cdot\frac{\dot{H}|}{\cdot|\dot{H}}\cdot O:H$

Äther: $\begin{cases} (x\,CH_2)\,.\dot{H}.\,C\cdot\frac{\dot{H}|}{\cdot|\dot{H}}\cdot \\ \underbrace{(y\,CH_2)}\,.\dot{H}.\,C\cdot\frac{\dot{H}|}{\cdot|\dot{H}}\cdot \end{cases} O$

Merkaptane: $\overbrace{(x\,CH_2)}\,.\dot{H}.\,C\cdot\frac{\dot{H}|}{|\dot{H}}\cdot S:H$

Chlorwasserstoffsäureester: „ $.\dot{H}.\,C\cdot\frac{\dot{H}|}{|\dot{H}}\cdot Cl$

Amine: „ $.\dot{H}.\,C\cdot\frac{\dot{H}|}{|\dot{H}}\,N\begin{matrix}:H\\:H\end{matrix}$

u. s. w. u. s. w.

An Stelle der Kohlenstoffkette der Strukturtheorie ist die Kohlenwasserstoffkette getreten.

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der übrigen Derivate sind die Halogenisirungsprodukte.

Die in Kopf- und Schwanzende differenzierten Paraffine

$$\text{Schwanz}\quad H:C\cdot\overset{\cdot}{H}\cdot(x\,CH_2)\,.\dot{H}.\,C\cdot\overset{\cdot}{H}\cdot H\quad\text{Kopf}$$

geben zwei Reihen isomerer Monohalogene, welchen nur je eine empirische und ebenso nur je eine strukturtheoretisch-rationelle Formel beigelegt werden kann. In

$$\begin{matrix}C\cdot\overset{\cdot}{H}\\\cdot H\\\cdot H\end{matrix}\qquad\begin{matrix}C\cdot\overset{\cdot}{H}\\\cdot H\\\cdot H\end{matrix}$$

ist es gleichgültig, welches Ende halogenisiert wird. Es findet keine Differenzierung, wie in der neutheoretischen Formel statt. Bei den Halogenverbindungen ist aber experimentell diese Differenzierung tatsächlich vorhanden, indem die Behandlung mit Alkalien den altbekannten, strukturtheoretisch jedoch nicht erklärlichen Unterschied in dem Verhalten der einen Gattung zeitigt, die sich wie ein Salz beträgt, indem das Cl leicht auch durch schwache Basen herausgeholt wird — es sind das die Halogenwasserstoffsäureester, in denen das Kopfende halogenisiert ist:

$$(x\,CH_2)\,.\dot{H}.\,C\cdot\frac{\dot{H}|}{|\dot{H}}\cdot Cl\quad\text{(Kopf)},$$

das Cl-Atom also durch Vermittlung der H-Atome mit dem C-Atome verbunden erscheint — während die andere Gattung das Cl selbst unter dem Einflusse der stärksten Basen, der Alkalibasen, nicht herausgibt, weil dasselbe direkt am C-Atome gebunden ist und kein Ester vorliegt:

Schwanz $Cl:C_{.H.}^{\cdot}(x\,CH_2)\cdot{}^{H}_{\cdot}\cdot C\cdot{}^{H}_{H}\cdot H.$

Dort ist die Verbindung ein organisch abgesättigter Chlorwasserstoff; hier ein Chlorkohlenstoff. Nur die Derivate der letzteren Gattung entsprechen in den entscheidenden Hauptsachen, wenn auch sonst sehr hinkend, den strukturtheoretischen Aufstellungen, während alle Derivate der ersteren durch die Strukturtheorie ganz ignoriert werden.

Dem Mangel der Strukturformeln steht somit das den experimentellen Tatsachen vollkommen angemessene Verhalten der neuen, der „strukturbinären" — Zusammenfassung von strukturtheoretisch und binärtheoretisch — befriedigend gegenüber. Dieser Dualismus der empirischen Wirklichkeit gleichwie der des strukturbinären Formelwesens läuft dem Monismus – Einzahligkeit — der strukturtheoretischen Aufzeichnungen parallel: Überall muß der Eindeutigkeit der strukturtheoretischen Formeln mit dem Mißtrauen der Zweideutigkeit der zugrunde liegenden experimentellen Wirklichkeit wachsamen Sinnes begegnet werden.

Das gesättigte und sich daher dem empirischen Standpunkte — Induktion — gegenüber als „normal" gerierende NH_3 steht auch im Verdachte dualer Konstitution d. i. der Zusammensetzung aus zwei Bindungsgattungen in Analogie zum Methan. Im Falle der Bestätigung dieser Vermutung würde die N-Gruppe auch 2-wertig werden. Die diesbezüglichen Nachforschungen durch das ganze Gebiet der Chemie hindurch sind jedoch noch nicht zum Abschlusse gebracht und werden Gegenstand weiterer Mitteilungen sein.

Der Schwerpunkt des „Erweises" der neuen Theorie liegt in ihrer Erklärungsfähigkeit für die metameren Isomerieerscheinungen durch das „chemische" Mittel der verschiedenen Bindungsweise.

Metamerie. Intermolekelchemie.

Die Isomerie, bei welcher die Molekelgröße sich nicht ändert, hat Berzelius im Gegensatze zur „Polymerie" „Metamerie" genannt. In dieser sind erstlich Stoffe von

verschiedenen chemischen, hauptsächlich aber sehr verschiedenen physikalischen — optisches Drehungsvermögen ausgenommen — Eigenschaften, zweitens aber Stoffe von wenig bis gar nicht verschiedenen übrigen Eigenschaften, jedoch von — entgegengesetzten — optischem Drehungsvermögen: immer durch je ein und dieselben Strukturformeln einheitlich zusammengefaßt, und ist so aus einer Not scheinbar eine Tugend gemacht. Die Not bestand für die Strukturtheorie darin, für verschiedene Verbindungen nicht nur je eine empirische, sondern ebenso auch immer nur eine rationelle Formel zur Verfügung zu haben, für die großen Verschiedenheiten der ersten Gruppe, welche auch durch großen Energieverkehr beim Übergang der Metameren ineinander angezeigt sind, keine „rationelle" Erklärung derselben übrig zu haben, so daß in diesem besonderen Falle die rationellen Formeln wieder auf das Niveau bloß empirischer Formeln herabsanken und in rationeller Hinsicht, ebenso wie die empirischen versagten. Um diesem sehr fühlbar gewordenen Mangel zu begegnen, suchte man hier das „Rationelle" notgedrungen nicht in der „Verbindungsweise" wie bis dahin — denn da ließen die Strukturformeln keine theoretische Ausbeute mehr zu — sondern dort, wo allein noch etwas zu holen war: in der geometrischen oder räumlichen Anordnung bei ganz gleichen Bindungsverhältnissen und ergänzte so die Strukturchemie durch die Wissenschaft der „Stereochemie", die sich jener solcher Gestalt förmlich überordnete, als stellte sie gleichsam eine höhere Stufe vor. Die Isomerie der ersten Gruppe ward zur Stereoisomerie der Äthylenderivate — Alloisomerie — und jene der zweiten Gruppe zur Stereoisomerie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms — optische Isomerie. —

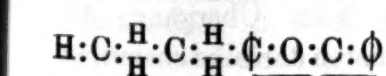
Bei der Alloisomerie — z. B. der Maleïnsäure und Fumarsäure

$H.C.CO_2H$	$HO_2C.C.H$
$\|\|$	$\|\|$
$H.C.CO_2H$	$HC.CO_2H$
Maleïnsäure	Fumarsäure —

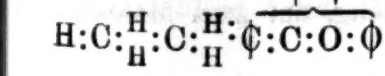
sind größere, zusammengesetzte Gruppen, wie Carboxyl-, Methyl- u. s. w. -Gruppen — gegenüber den einfachen H-Atomen — entweder auf derselben Seite einander nahe, oder sich axial gegenüber und also von einander entfernt gelagert. Diesem Unterschiede der „Nähe oder Ferne" größerer durch die Atom-

komplexe dieser Gruppen repräsentierten Massen wird auch der verschieden große Energiegehalt zugeschrieben. Dieser im Übrigen ganz und gar unzureichende Erklärungsgrund für den großen Energieverkehr bei Übergang der Alloisomere ineinander scheint aber im besonderen Falle der Maleïn- und Fumarsäure nicht ernst genommen zu sein und scheint, im vielleicht nicht bewußt gewordenen Konflikte mit einem anderen Gesichtspunkte, das Kürzere gezogen zu haben. Um nämlich die bei der Maleïnsäure experimentell vorliegende Tatsache der Wasserabspaltung und Anhydridbildung beim Erhitzen durch die Formel zum Ausdruck zu bringen, hat man der Maleïnsäure die Formel zugewiesen, welche dieses Verhalten durch die Nähe der Hydroxyl- bezw. Karboxylgruppen rechtfertigte. Damit ist man aber dem Widerspruche verfallen, der energiereicheren Maleïnsäure die energieärmere Formel zugeschrieben zu haben: denn der größeren Nähe der in Frage kommenden beweglichen Massen — Karboxylgruppen — kann nur der kleinere Energiegehalt entsprechen. Experimentell kommt aber letzterer — der kleinere Energiegehalt — der Fumarsäure und nicht der Maleïnsäure zu. Brächte man aber bei der Verteilung der Formeln an die experimentell gegebenen Säuren diesen energetischen Gesichtspunkt zur Geltung, so wäre der Anhydridbildung gerade der Maleïnsäure durch die strukturtheoretische bezw. stereochemische Formelgebung widersprochen.

Die neue, die Strukturbinärtheorie hat dagegen folgenden plausibleren, weil „chemischen“ Erklärungsgrund für den bedeutenden Energieunterschied der ineinander umwandelbaren Metameren. Da ihr der Fall der Kroton- und Isokrotonsäure wegen der theoretisch nur einmal gesetzten Möglichkeit der metameren Umwandlung eines maßgeblichen näheren Bestandteiles der Verbindung näher liegt, so soll die Metamerieursache an diesen Säuren erläutert werden. Ihnen kommen folgende Formeln zu:



der beständigen, festen Krotonsäure,



der labilen, flüssigen Isokrotonsäure.

Ihr Unterschied liegt in den durch die Quer- oder Transversalstriche herausgehobenen näheren Bestandteilen der „Umsetzungsgruppen“:

$$:\text{¢}:O:C:\text{¢}: \quad \text{und} \quad :\text{¢}:C:O:\text{¢}:$$

Erstere besitzt drei kohlenoxydische Dynenpaare. Letztere dagegen nur ein solches, in der Mitte gelegenes, das, da es in beiden Gruppen sich gleich bleibt, auch in beiden Gruppen weiter nicht in Betracht kommt; die beiden anderen sie umgebenden peripheren sind hingegen die elementaren Dynen der zwei hier vertretenen Grundstoffe des „Kohlenstoffes“ C_2 und des „Sauerstoffes“ O_2. Deren „materielle“ Elemente C und O setzen überhaupt beide „Umsetzungsgruppen“, in den beiden hier allein in Frage kommenden „veränderlichen“ dynischen Bestandteilen oder kurz Dynen zusammen und zwar einmal in ihrem „verbundenen“ Zustande als kohlenoxydische Dynen $2\text{¢}:\text{¢}$ und dann in den beiden „getrennten“ Zuständen ihrer grundstofflichen Dynen, der kohlenstofflichen $\text{¢}:\text{¢}$ und der sauerstofflichen $\text{¢}:\text{¢}$. Die zweite Umsetzungsgruppe enthält also als dynische Bestandteile das, was sonst je $^1/_2$ Molekel Kohlenstoff und $^1/_2$ Molekel Sauerstoff ausmacht, und unterscheidet sich daher von der ersten Umsetzungsgruppe nur dadurch, daß in dieser das chemisch — intramolekularchemisch — verbunden, vereinigt ist, was in jener ebenso chemisch — intramolekelchemisch — geschieden, getrennt ist: daß in dieser aller dynischelementar bezw. elementardynisch vorhandene Kohlenstoff mit allem in gleicher Weise vorhandenen Sauerstoff chemisch associiert, also ersterer durch letzteren oxydirt, verbrannt ist, während in jener entsprechende oder äquivalente Mengen dieser Grundstoffe „elementar“ — dynischelementar — oder „unverbunden“ sind: somit in der Molekel noch nicht oxydierter Kohlenstoff und auch die gerade zu dessen Oxydation benötigte Menge Sauerstoff vorhanden ist, wie zum chemischen Prozesse der Verbrennung bereit vorliegt. Es geht daher hier beim Übergange der beiden darum zusammengehörigen Metameren derselbe chemische Prozeß „innerhalb der Molekel“ vor sich — daher Intramolekelchemie —, welcher extramolekelig, auf zwei Molekeln verteilt

$$\underset{\text{2 Molekeln}}{C_2 + O_2} \longrightarrow \underset{\text{2 Molekeln,}}{CO + CO} = 2CO$$

einen wohlbekannten chemischen Vorgang darbietet, mit dem sich von selbst die Vorstellung eines großen Energieverkehrs verbindet. Auf diese Art kann dem Chemiker ein großes Gebiet seiner Wissenschaft heimisch werden, das ihm durch fremde, bloß physikalische Vorstellungsarten gleichsam entführt, entrückt wurde. Jetzt wird der bedeutende Energieverkehr unter solchen Metameren begreiflich und jetzt erst der ganze Vorgang dieser Isomerieerscheinungen befriedigend, weil durch „Bindungsverhältnisse" oder „chemisch" erklärt. Die bloße Erklärung durch räumlich verschiedene Lagerungsverhältnisse kann als einseitig bloß physikalische, sich über die chemischen experimentellen Tatsachen hinwegsetzende Erklärung, den Chemiker und auch den Physikochemiker nicht befriedigen.

Auf dergleichen intramolekelige chemische, von großer Energieausgabe begleitete Vorgänge der Gesteinsarten lassen sich die vulkanischen Erdbeben und die Ausbrüche der Vulkane zurückführen.

Hinsichtlich der ausführlichen Begründung und vielseitigen Besprechung des hier nur flüchtig Gestreiften, sowie rücksichtlich der vielen übrigen durch den neuen Standpunkt veranlaßten Erörterungen, namentlich auch der zweiten Hälfte des Buches, sei auf das Original verwiesen.

Für das obiger Arbeit zuteil gewordene Entgegenkommen und ihre Förderung sage ich hiermit dem Herrn Professor Dr. E. v. Meyer Dank.[1])

[1]) Dem Wunsche des Verf., seine eigenartigen Gedanken über die Valenz der Elemente und die Konstitution chemischer Verbindungen in kurzer Zusammenfassung zu veröffentlichen, habe ich erfüllt, damit die Grundzüge seiner „neuen Theorie", die eine Verschmelzung der dualistischen Auffassung mit der unitarischen erstrebt, zur Kenntnis und Beurteilung der Chemiker gelangen.

Die Annahme von „Dynen", „Dynengattungen" und damit zusammenhängend die radikale Umgestaltung unserer Vorstellungen über Valenz regen zum Nachdenken, zur Kritik an. Verf. wird selbst zu erweisen haben, ob seine Auffassung in einzelnen Fällen tatsächlich zu bestätigen ist; seine „Strukturbinärtheorie" muß sich der Souveränität des Experimentes unterwerfen. E. v. Meyer.

Laibach, Juni 1903.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

20. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

1. Abhandlung: bb$_1$ Diazole.[1])

Die von Curtius[2]) entdeckten sekundären symmetrischen Säurehydrazide von der allgemeinen Formel

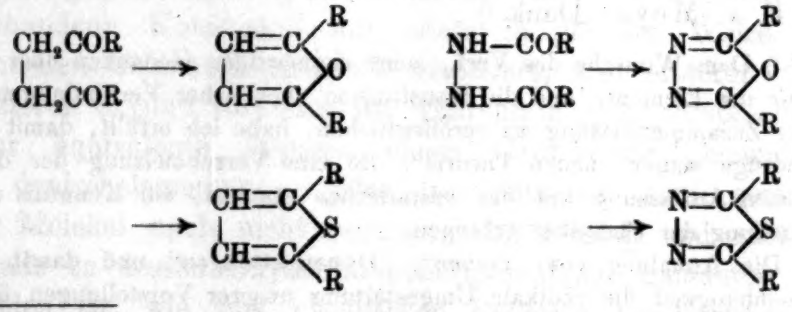
RCONHNHCOR

entsprechen in ihrer Zusammensetzung den 1,4 oder γ-Diketonen

RCOCH$_2$CH$_2$COR,

wenn man sich die beiden mittelständigen CH_2-Gruppen durch NH-Gruppen ersetzt denkt.

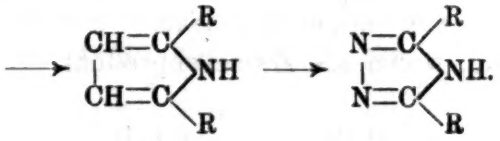
Der Überführung der 1,4 Diketone in Abkömmlinge des Furfurans, Thiophens und Pyrrols, wie sie von Paal[3]) festgestellt worden ist, entspricht die Uberführung der sekundären symmetrischen Säurehydrazide in Abkömmlinge des Furodiazols, Thiodiazols und Pyrrodiazols.



[1]) Vgl. Ber. 32, 797 (1899) u. Stollé, Habilitationsschrift. Studien mit Hydrazin, Heidelberg 1899.

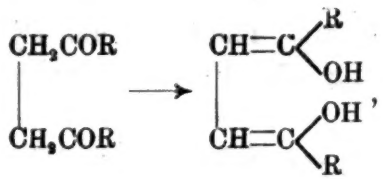
[2]) Ber. 23, 3029 (1890).

[3]) Ber. 18, 58, 367, 2251. Vgl. auch Paal, „Furfuran-, Thiophen und Pyrrolsynthesen aus γ-Diketonen und γ-Ketonsäuren." Habilitationsschrift, Würzburg 1890.



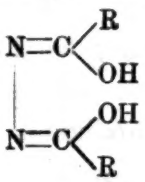
Denkt man sich die β-ständigen Methingruppen des Furfurans, Thiophens und Pyrrols durch Stickstoff ersetzt, so tritt die Analogie der aus 1,4 Diketonen und sekundären symmetrischen Säurehydraziden entstehenden Verbindungen, wie dies auch die Namen besagen, deutlich hervor. Um die Stellung der Stickstoffatome zu kennzeichnen, müssen die in Frage stehenden Verbindungen als Furo (bb_1) diazole, Thio (bb_1) diazole und Pyrro (bb_1) diazole bezeichnet werden[1]). Die ersteren werden häufig noch mit den älteren Namen als Oxybiazole oder Diazoxole, die letzteren als Triazole angeführt.

Man kann annehmen, daß die 1,4 Diketone zunächst aus der Diketonform in die Pseudoform eines ungesättigten Diglykols übergehen,



aus welcher dann durch Ersatz der beiden Hydroxylgruppen durch Sauerstoff, Schwefel und die Imidogruppe Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolverbindungen entstehen.

Ein gleiches gilt für die sek. sym. Säurehydrazide, die bei den vorliegenden Umwandlungen in der tautomeren Form



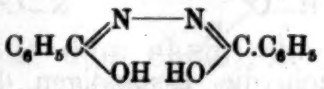
zu reagieren scheinen.

Daß den sek. sym. Säurehydraziden diese Form nicht zukommt, scheint mir durch den von Pinner[2]) beobachteten Übergang des Dibenzenylhydrazidins in Diphenylfurodiazol bei

[1]) Richter-Anschütz, „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" II, S. 516.

[2]) Ann. Chem. 297, 252 (1897).

der Einwirkung von salpetriger Säure bewiesen. Während dieser Übergang, wobei als Zwischenprodukt

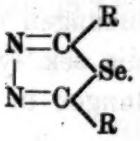


angenommen werden kann, schon bei gewöhnlicher Temperatur statt hat, zerfällt Dibenzhydrazid erst, wenn über 200° erhitzt, in Diphenylfurodiazol und Wasser.

Durch Erhitzen oder unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel werden die sek. sym. Säurehydrazide in Furo (bb_1)-Diazolabkömmlinge[1]), durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid in Thio (bb_1) diazolabkömmlinge und durch Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak in Pyrro (bb_1) diazolabkömmlinge übergeführt. Auch die Darstellungsweise dieser Verbindungen entspricht also der der Furfuran, Thiophen- und Pyrrolderivate aus 1,4-Diketonen.

Es fehlen dagegen die so charakteristischen Farbreaktionen, wie sie Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolkörper bei der Einwirkung von Isatin oder Phenanthrenchinon und Schwefelsäure zeigen.

Die Einwirkung von Selenphosphor auf sek. sym. Säurehydrazide führt zu Abkömmlingen des dem Selenophen entsprechenden Seleno (bb_1) diazols



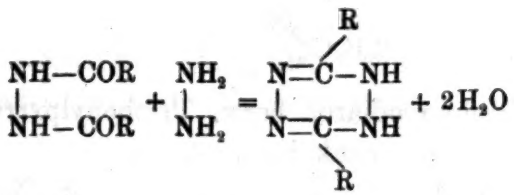
In einigen Fällen gelang es nicht, für die 1,4-Diketone gültige Reaktionen auf die sek. sym. Säurehydrazide, wohl wegen der geringeren Beständigkeit derselben, auszudehnen.

Hydrazinhydrat sollte die sek. sym. Säurehydrazide in Dihydrotetrazinderivate[2])

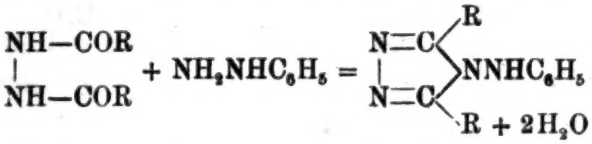
---

[1]) Ausnahmen bilden bis zu einem gewissen Grade Diformhydrazid und Diacethydrazid, indem dieselben in der Hitze unter Zusammentritt zweier Moleküle und Austritt von Wasser in Dihydrotetrazinabkömmlinge übergehen. Vgl. Pellizzari, Centr. 1899, I, 1240.

[2]) 1,4 Diketone geben bei Einwirkung von Hydrazin bezw. Phenylhydrazin Dihydropyridazine bezw. Anilidopyrrole.



Phenylhydrazin in n-Anilidopyrro(b b$_1$)diazole



überführen[1]). In beiden Fällen tritt aber — zum wenigsten unter den gewählten Versuchsbedingungen — Spaltung der sek. Säurehydrazide und Bildung von Monoacidylhydrazinen ein.

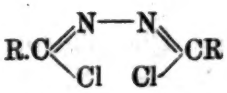
$$RCONHNHCOR + N_2H_4H_2O = 2\,RCONHNH_2 + H_2O$$
$$RCONHNHCOR + N_2H_3C_6H_5 = RCONHNHC_6H_5 + RCONHNH_2.$$

Dieselbe Unbeständigkeit der sek. sym. Säurehydrazide zeigt sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, wobei je ein Molekül Säurehydrazid und Säureamid sich bilden.

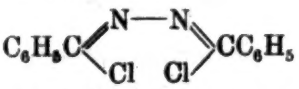
$$RCONHNHCOR + NH_3 = RCONHNH_2 + RCONH_2.$$

Chlorzinkammoniak führt dagegen, wie oben erwähnt, zu den gewünschten Pyrrodiazolderivaten.

Wie die sek. sym. Säurehydrazide, dürften auch die entsprechenden Chloride



zur Darstellung von b b$_1$ Diazolen geeignet sein, zum wenigsten ist die Überführung des Chlorids

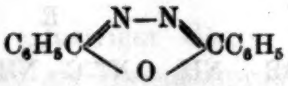


in Diphenylfurodiazol[2]) durch Einwirkung alkoholischer Silbernitratlösung

---

[1]) Versuche zur Gewinnung dieser Verbindungen aus den Chloriden der sek. Säurehydrazide und Hydrazin bezw. Phenylhydrazin sind in Angriff genommen.

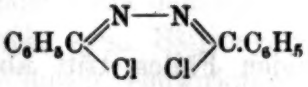
[2]) Günther, Ann. Chem. 252, 58 (1889).



und in Diphenylpyrrodiazol bezw. Triphenylpyrrodiazol durch Einwirkung von Ammoniak bezw. Anilin

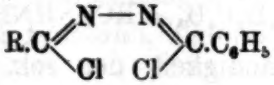
gelungen.

Das Chlorid



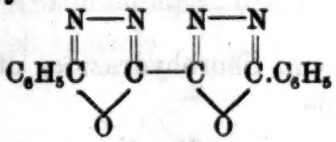
ist zuerst von Günther (a. a. O.) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Benzildioxim erhalten worden.

Die Chloride

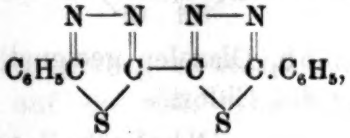


werden allgemein durch Behandlung der sek. sym. Säurehydrazide[1]) mit Phosphorpentachlorid gewonnen.

Bis-Diazolabkömmlinge entstehen, wenn man von Säurederivaten des Oxalhydrazids ausgeht. Dibenzoyloxalhydrazid $C_6H_5CONHNH.CO.CO.NHNHCOC_6H_5$ liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd



Diphenylbisfurodiazol, mit Phosphorpentasulfid



Diphenylbisthiodiazol.

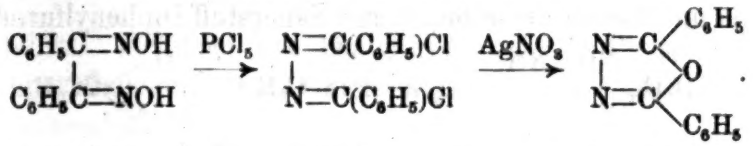
Furo(bb$_1$)diazole.

Als ersten Abkömmling dieser Körperklasse hat Günther[2]) aus dem bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf

[1]) Versuche, durch Einwirkung von Phosphorchloriden auf prim. Säurehydrazide die den Imidchloriden entsprechenden Hydrazidchloride darzustellen, werden von Herrn Weindel zur Zeit ausgeführt.

[2]) Ann. Chem. 252, 58 (1889).

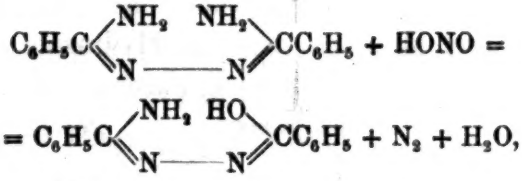
α-Benzildioxim entstehenden Chlorid durch Behandeln desselben mit salpetersaurem Silber Diphenylfurodiazol bezw. dessen Doppelverbindung mit Silbernitrat gewonnen.



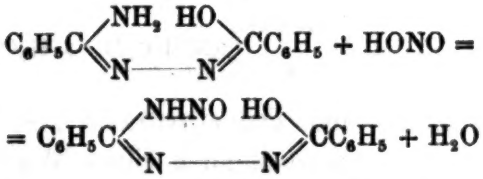
Er hat den so gewonnenen Körper auch als Isodibenzenylazoxim bezeichnet.

Pinner hat Diphenylfurodiazol oder, wie er es nennt, Diphenyldiazoxol durch Einwirkung einmal von salpetriger Säure auf Dibenzenylhydrazidin[1]) und dann von Salzsäure auf Diphenyldihydrotetrazin[2]) erhalten.

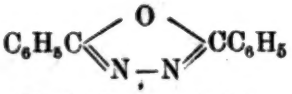
Im ersteren Falle entsteht zunächst Benzoylbenzenylhydrazin



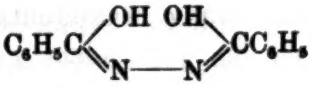
welches unter Bildung einer Nitrosoverbindung als Zwischenprodukt



unter Entwicklung von Stickstoff und Wasserabspaltung in Diphenylfurodiazol



übergeht, wobei als Zwischenprodukt ein nicht beständiges Isomeres des Dibenzoylhydrazins

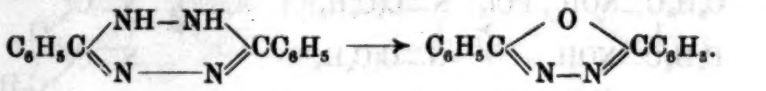


angenommen werden kann.

---

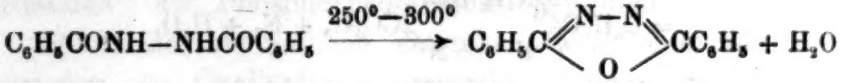
[1]) Ann. Chem. 297, 252 (1897).
[2]) Das. 297, 261.

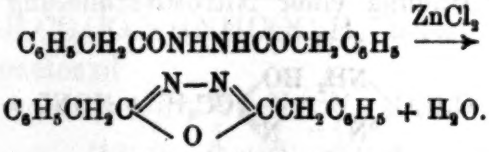
Beim Erhitzen von Diphenyldihydrotetrazin mit 25 prozent. Salzsäure erhielt Pinner in der Hauptsache Diphenylisodihydrotetrazin, daneben aber durch Abspaltung der Hydrazogruppe und Ersatz derselben durch Sauerstoff Diphenylfurodiazol.



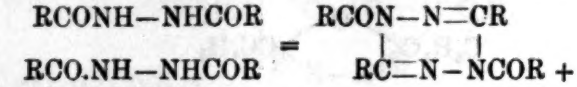
Entsprechend hat Pinner durch Erhitzen von Ditolyldihydrotetrazin mit alkoholischer Kalilauge, wie auch durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Toluyltolenylhydrazidin Ditolylfurodiazol[1]) erhalten.

Allgemein entstehen nun Furo(bb$_1$)diazole aus den sek. sym. Säurehydraziden beim Erhitzen derselben oder durch Einwirkung wasserentziehender Mittel. Erhitzen genügt gewöhnlich bei den sek. Hydraziden der Benzoësäure und der substituierten Benzoësäuren, wie auch der höheren Fettsäuren; anderenfalls führt Erhitzen der sek. Hydrazide mit Chlorzink zum Ziel, wie beim Di-Phenylessigsäurehydrazid.





Diformhydrazid[2]) und Diacethydrazid[3]) spalten beim Erhitzen nicht in dem entsprechenden Sinne Wasser ab, sondern es treten zwei Moleküle unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und Bildung von Isodihydrotetrazinderivaten zusammen

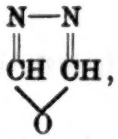


wobei gleichzeitig eine oder beide Acidylgruppen abgespalten werden.

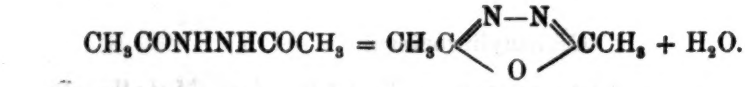
Auch durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Diformhydrazid ist es bis jetzt nicht gelungen, den Grundkörper, Furo(bb$_1$)diazol,

---

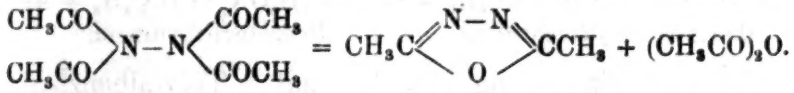
[1]) Ann. Chem. 298, 16 (1897).
[2]) Pellizzari, Centr. 1899, I, 1240; Stollé, Habilitationsschrift.
[3]) Pellizzari, Centr. 1899, I, 1240.



darzustellen. Erhitzen von Diacethydrazid mit Phosphorpentoxyd führt dagegen, wenn auch in schlechter Ausbeute, zum Dimethylfurodiazol.

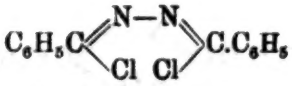


Tetraacetylhydrazin zerfällt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck — unter vermindertem Druck siedet dasselbe unzersetzt — in Dimethylfurodiazol und Essigsäureanhydrid.



Außerdem wird Dimethylfurodiazol als Nebenprodukt bei der Darstellung der Acetylhydrazine, wo wohl überschüssiges Essigsäureanhydrid die gewünschte Wasserabspaltung aus zunächst gebildetem Diacethydrazid bewirkt, erhalten.

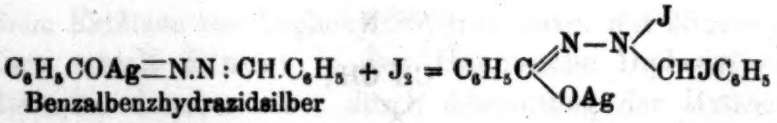
Eingangs ist erwähnt worden, daß Günther (a. a. O.) aus dem Chlorid



durch Behandeln mit alkoholischer Sibernitratlösung Diphenylfurodiazol, in Form der Sibernitratdoppelverbindung, erhalten hat. Der weitere Verlauf der Untersuchungen muß lehren, ob die Darstellung der entsprechenden Chloride als Zwischenprodukte zur Gewinnung von Furodiazolabkömmlingen zweckmäßig ist.

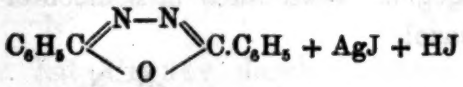
Furodiazole entstehen ferner bei der Einwirkung von Jod auf die Metallverbindungen der Aldehyd-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide. Die Versuche waren in der Hoffnung unternommen worden, Stickstoff an Stickstoff zu ketten, ähnlich wie eine derartige Verkettung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bei der Einwirkung von Jod auf Natracetessigester, Natriumbenzoylessigester u. s. w. gelingt unter Bildung von Diacetylbernsteinsäureester bezw. Dibenzoylbernsteinsäureester.

Die Erklärung für den unerwarteten Reaktionsverlauf ist wohl darin zu suchen, daß zunächst intermediäre Bildung eines Dijodadditionsproduktes statt hat,



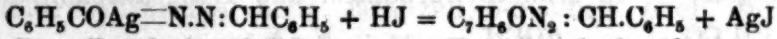
Benzalbenzhydrazidsilber

dann unter Abspaltung von Jodsilber und Jodwasserstoff Ringschließung eintritt,



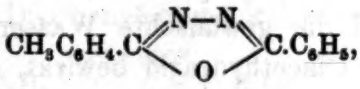
Diphenylfurodiazol

während aus einem weiteren Molekül der Metallverbindung durch den entstandenen Jodwasserstoff Säurehydrazon zurückgebildet wird.

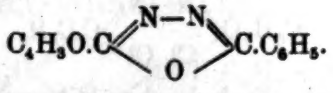


Benzalbenzhydrazidsilber — Benzalbenzhydrazid.

Bei der Einwirkung von Jod auf p-Tolylalbenzhydrazidsilber, $C_6H_5OAg:N.N:CH.C_6H_4.CH_3$, entstand so p-Tolylphenylfurodiazol,

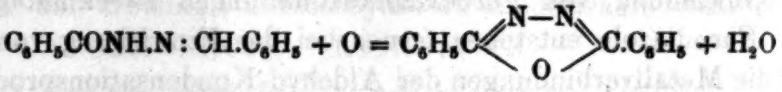


auf Furfuralbenzhydrazidsilber, $C_6H_5OAg:N.N:CH.C_4H_3O$, Furylphenylfurodiazol

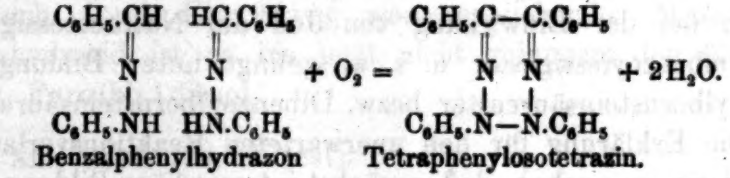


Auch die Aldehydsäurehydrazone selbst zeigen eine gewisse Neigung zur Furodiazolbildung.

So entsteht Diphenylfurodiazol durch Oxydation einer alkalischen Benzalbenzhydrazidlösung mit Kaliumferricyanid



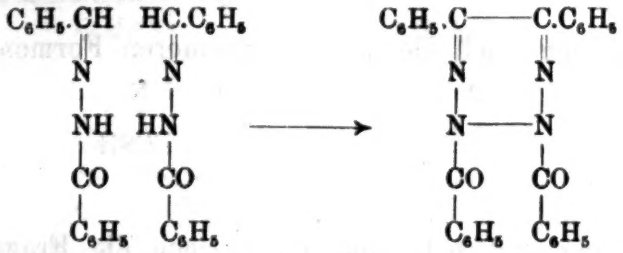
v. Pechmann[1]) hat durch Einwirkung von Amylnitrit auf die Phenylhydrazone der aromatischen Aldehyde Osotetrazine erhalten.



Benzalphenylhydrazon — Tetraphenylosotetrazin.

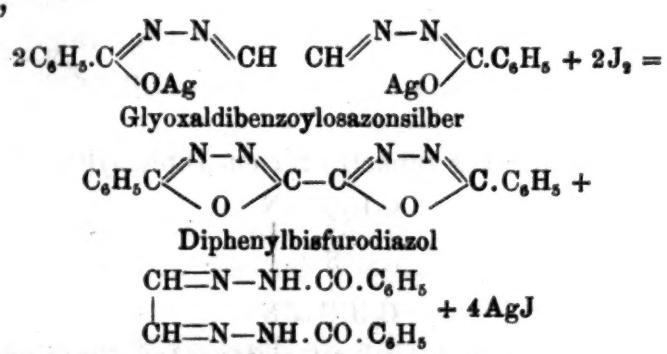
[1]) Ber. 26, 1045 (1893).

Ein in dieser Richtung unternommener Versuch, aus Benzalbenzhydrazid durch Oxydation mit Amylnitrit Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin



auch auf diese Weise darzustellen, verlief ebenfalls unter Bildung von Diphenylfurodiazol.

Bisfurodiazole werden durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Diacidyloxalhydrazid gewonnen. Dibenzoyloxalhydrazid liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd Diphenylbisfurodiazol. Dasselbe Produkt entsteht bei der Einwirkung von Jod auf die Silberverbindung des Glyoxaldibenzoylosazons,



Glyoxaldibenzoylosazonsilber

Diphenylbisfurodiazol

Glyoxaldibenzoylosazon,

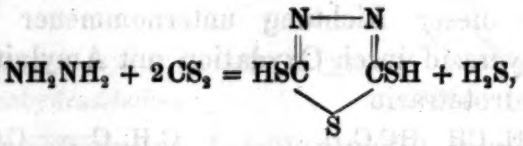
wobei die Reaktion wie bei den Säurehydrazonen der Aldehyde unter Bildung eines Furodiazolderivates, in diesem Fall eines Bisfurodiazols, verläuft.[1])

Thio(bb$_1$)diazole.

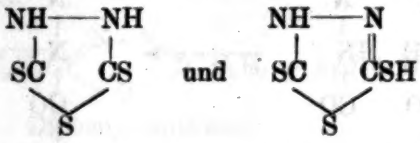
Busch[2]) schreibt einer Verbindung, die er durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Hydrazin erhalten hat, die Formel eines Thio(bb$_1$)diazolabkömmlings zu,

[1]) Durch Oxydation von Glyoxaldibenzoylosazon in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium hat dagegen von Pechmann unter Abspaltung einer Benzoylgruppe Benzoyldihydrotetrazin erhalten, vgl. Chem. Zeitg. 1901, S. 267.

[2]) Ber. 27, 2518 (1894).



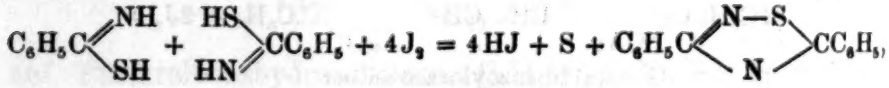
zieht allerdings auch die beiden tautomeren Formen



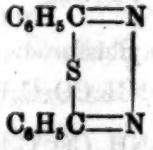
in Erwägung und behandelt im übrigen die Frage als eine offene.

Abgesehen hiervon sind Abkömmlinge des Thio(bb$_1$)diazols meines Wissens nicht bekannt geworden.

Versuche zur Darstellung solcher haben schon vor längerer Zeit A. W. Hoffmann und Gabriel[1]) gemacht, um die Konstitution des von A. W. Hofmann durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf Thiobenzamid erhaltenen Dibenzenylazosulfims[2])

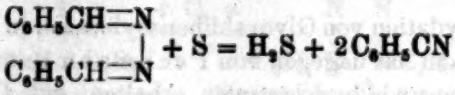


welches sein Entdecker zunächst für ein Diphenylthio(bb$_1$)diazol



gehalten hatte, durch eine neue Synthese desselben aufzuklären.

Die genannten Forscher hofften, durch Einwirkung von Schwefel auf Benzalazin zum Ziele zu gelangen und erhitzten drei Teile Benzalazin mit einem Teile Schwefel, wobei reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung eintrat. Aus dem Produkt wurde mit Wasserdampf Benzonitril übergetrieben, während in dem bräunlichen, nicht flüchtigen Anteil die gesuchte Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S$ nicht aufzufinden war. Die Reaktion war also nicht im gewünschten Sinne, sondern größtenteils gemäß der Gleichung

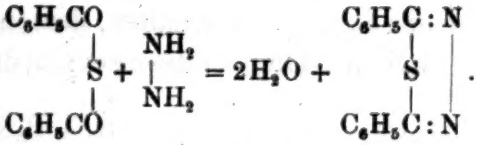


---

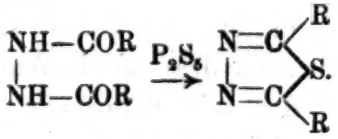
[1]) Ber. 25, 1579 (1892).

[2]) Das. 2, 645.

verlaufen. Ebensowenig führte die Einwirkung von Hydrazin auf Thiobenzoësäureanhydrid in alkoholischer Lösung zu dem erwarteten Reaktionsverlauf.

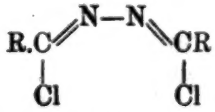


Die sek. sym. Säurehydrazide lassen sich nun leicht durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Abkömmlinge des Thio-(bb_1)diazols überführen.



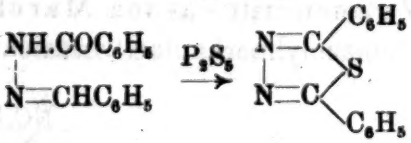
Auch hier macht Diformhydrazid eine Ausnahme, indem auch bei vorsichtigem Erhitzen desselben mit Phosphorpentasulfid nur die Bildung von Schwefelkohlenstoff festgestellt werden konnte.

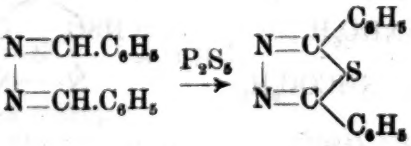
Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden auf die Chloride,



die zu Thiohydraziden oder Thio(bb_1)diazolen führen sollte, wird den Gegenstand weiterer Versuche bilden.

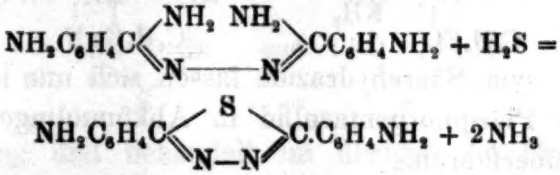
Wie es nun gelungen ist, aus den Aldehydsäurehydrazonen durch Oxydation Furodiazole zu erhalten, so lassen sich Thiodiazole aus Aldehydsäurehydrazonen und sogar aus Aldazinen durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid gewinnen. Benzalbenzhydrazid und Benzalazin liefern beim Erhitzen mit P_2S_5 Diphenylthiodiazol, dessen Darstellung durch Erhitzen von Benzalazin mit Schwefel nicht gelungen ist.[1])



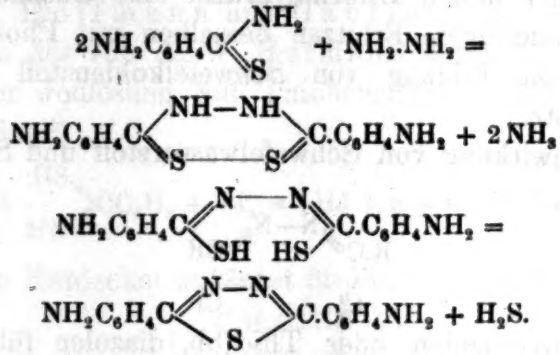


[1]) Ber. 25, 1579.

Junghahn und Bunimowicz[1]) haben durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf m-Amidothiobenzamid neben Di-m-amidodiphenyldihydrotetrazin einen schwefelhaltigen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_4S$ erhalten, dessen Bildung durch Einwirkung von H_2S auf Diamidodibenzenylhydrazidin



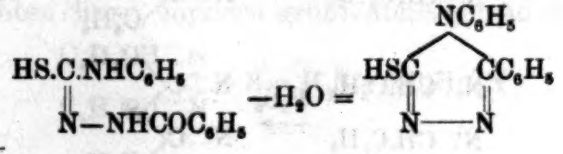
sie für wahrscheinlich halten. Es könnte sich wohl auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf m-Amidothiobenzamid als Zwischenprodukt der den sek. Säurehydraziden entsprechende geschwefelte Körper gebildet haben:



Pyrro(bb$_1$)diazole.

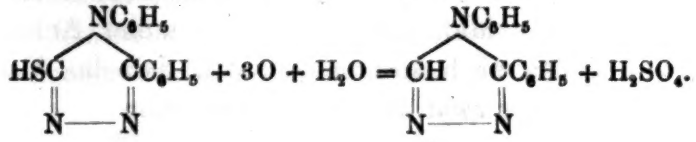
Einen Abkömmling des Pyrro(bb$_1$)diazols haben Marckwald und Bott[2]) in dem einen der beiden von Pulvermacher[3]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 4-Phenylthiosemikarbazid erhalten, aber nicht näher untersuchten Körper erkannt.

Aus dem zunächst gebildeten Benzoylphenylthiosemikarbazid entsteht durch Wasseraustritt das von Marckwald und Bott als Diphenylimidobiazolylmerkaptan bezeichnete Pyrro(bb$_1$)-diazolderivat



[1]) Ber. **35**, 3935 (1902).
[2]) Ber. **29**, 2914 (1896). [3]) Das. **25**, 621 (1892).

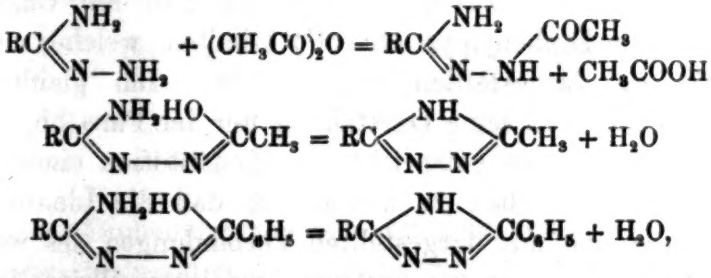
Durch Nachweis der Hydrosulfürgruppe haben die genannten Forscher die Konstitution dieser Verbindung sicher gestellt, da alsdann keine andere Formel in Betracht kommen kann. Es gelang denselben dann auch, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Diphenylimidobiazol d. i. Diphenylpyrro-(bb_1)diazol zu erhalten.



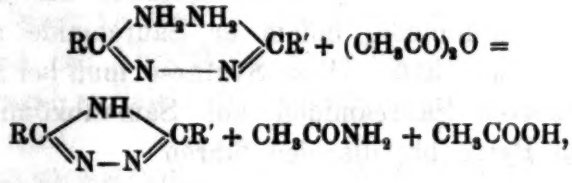
Entsprechende Pyrro(bb_1)diazolabkömmlinge hat Freund[1]) aus den Säurederivaten des Thiosemikarbazids und der 4. Alkylsubstitutionsprodukte desselben gewonnen.

Pinner gibt den zahlreichen von ihm bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther dargestellten Pyrrodiazolderivaten in den letzten diesbezüglichen ausführlichen Mitteilungen[2]) die Konstitution von Pyrro-(bb_1)diazolderivaten, während er denselben in früheren Mitteilungen[3]) den Pyrro(ab_1)diazolkern zu grunde legte. Dieselben wurden gewonnen

1. aus den Monohydrazidinen durch Säureanhydride und beim Erhitzen der Acylderivate:



2. aus den Dihydrazidinen durch Säuren bezw. Essigsäureanhydrid:



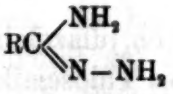
[1]) Ber. 29, 2483 (1896).
[2]) Ann. Chem. 297, 221 (1897); 298, 1 flg.
[3]) Ber. 27, 989 und 3275 (1894); 28, 469 (1895).

3. aus den Dihydrotetrazinen durch Reduktionsmittel,

$$C_{14}H_{12}N_4 + H_2 = C_{14}H_{11}N_3 + NH_3,$$

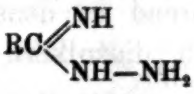
4. aus den Isodihydrotetrazinen durch salpetrige Säure.

Geht man von den unter 1. gegebenen Konstitutionsformeln für die Monohydrazidine und deren Acylverbindungen aus, so erscheint die den Triazolen gegebene Konstitution als naturgemäße Folgerung. Man darf aber nicht außer Acht lassen, wie Pinner[1]) dies auch auseinandersetzt, daß das Verhalten der Monohydrazidine zwar für die Konstitution



spricht, „doch wird man gleichwohl hier allenfalls auch Tautomerie anzunehmen haben, so daß vielleicht die Körper auch als Amidoverbindungen zu reagieren imstande sind, obwohl derartige Reaktionen bisher nicht bekannt geworden sind."

Legt man die tautomere Form der Hydrazidine

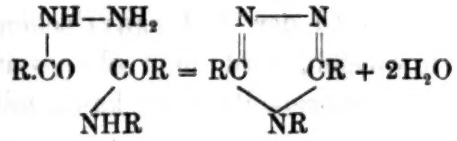


den erwähnten Gleichungen zu grunde, so werden sich auch für die Triazole andere Bildungsverhältnisse ergeben.

Aus dem Dibenzhydrazid habe ich nun mit Chlorzinkammoniak ein Diphenylpyrrodiazol[2]) erhalten, welches mit dem von Pinner dargestellten identisch ist. Ich glaube dem ersteren schon, weil seine Darstellung der der Furo (bb_1) diazole und Thio (bb_1) diazole entspricht, die Konstitution eines Pyrro (bb_1) diazols zusprechen zu können, so daß die Identität der von Pinner und mir dargestellten Verbindungen des weiteren für die Richtigkeit der von ersterem gegebenen Triazolformeln sprechen würde.

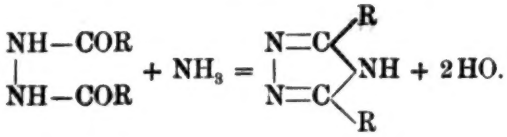
Pellizzari[3]) fand eine neue Methode zur Darstellung von Triazolabkömmlingen, indem er Säureamide auf Säurehydrazide einwirken ließ. Diese Synthese muß bei Einwirkung von substituierten Säureamiden auf Säureabkömmlinge des Hydrazins zu Pyrro (bb_1) diazolen führen

[1]) Ann. Chem. 297, 224 (1897).
[2]) Ber. 32, 798 (1899).
[3]) Gazz. chim. 24, II, 222 (1894).

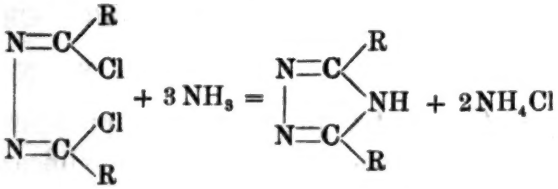


und ebenso dürfte den entsprechend dargestellten am Stickstoff nicht substituierten Triazolen die Konstitution als Pyrro(bb_1)-diazole zuzuschreiben sein.

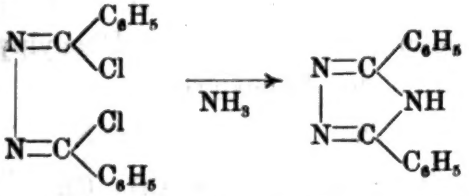
Die Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf sek. sym. Säurehydrazide verläuft im Sinne der Gleichung



Pyrro(bb_1)diazole werden ferner erhalten, ausgehend von den Säureazichloriden[1]) bei Einwirkung von Ammoniak bezw. primären Aminen im Sinne der Gleichung



und es ist damit, da das durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid



gewonnene Diphenylpyrrodiazol mit dem von Pinner und dem aus Dibenzhydrazid und Chlorzinkammoniak gewonnenen identisch ist, zugleich auch der Beweis für die Konstitution dieses als Pyrro(bb_1)diazol erbracht, da zunächst kein Grund vorliegt, mit einer Oszillation des Wasserstoffatoms zu rechnen.

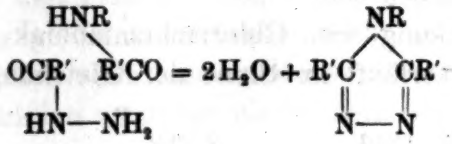
Ob bei der Einwirkung von Chlorzinkammoniak das sek. Säurehydrazid vielleicht in primäres Hydrazid und Säureamid gespalten wird,

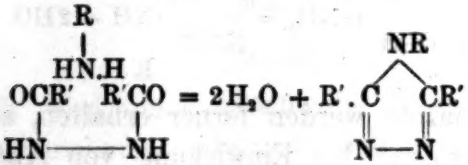
$$R.CO.NH.NH.COR + NH_3 = R.CO.NH.NH_2 + R.CO.NH_2,$$

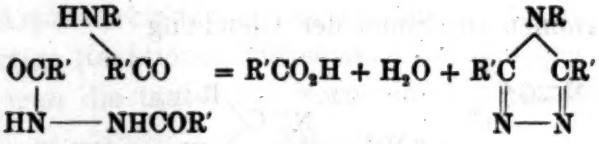
[1]) So sollen die den sek. symm. Säurehydraziden entsprechenden Chloride nach dem Vorschlag von Th. Curtius bezeichnet werden.

welche dann entsprechend der Pelizzari'schen Synthese auf einander einwirken würden, wird nicht ohne weiteres bestritten werden können, sich andererseits auch kaum mit Bestimmtheit nachweisen lassen.

Pellizari[1]) erhielt Abkömmlinge des Pyrro (bb_1) diazols im Sinne der Gleichungen

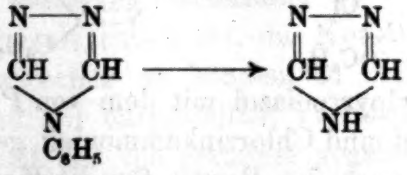






und sagt dann: Questi tre procedimenti apparente mente un pó diversi, poi in sostanza non sono che modificazioni di uno stesso meccanismo di reazione.

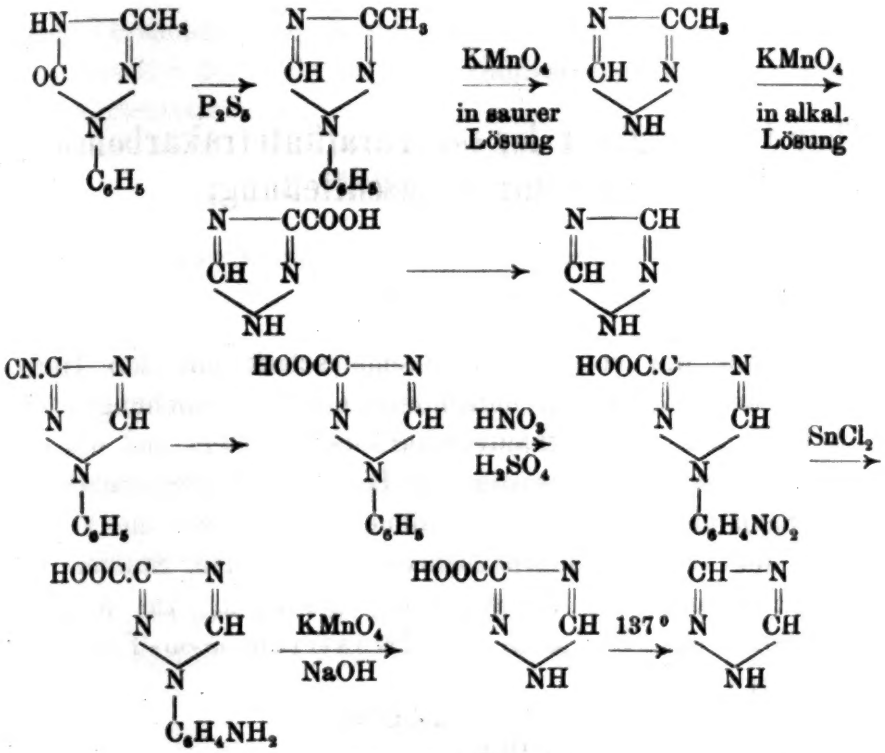
Was die Konstitution des Grundkörpers, des nicht substituierten Triazols[2]) anbelangt, so ist es Pellizzari[3]) in neuester Zeit gelungen, aus dem 1-Phenylpyrro (bb_1) diazol durch Wegoxydation der Phenylgruppe



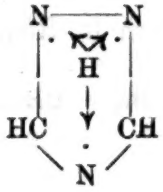
ein Triazol zu erhalten, dem nach der Art seiner Gewinnung die Konstitution als Pyrro (bb_1)diazol zukommen müßte, welches andererseits aber identisch mit dem von Andreocci[4]) und Bladin[5]) gewonnenen Triazol

---

[1]) Centr. 1901, II, 124.
[2]) Vgl. Stollé, Habilitationsschrift 1899, S. 96—102.
[3]) Centr. 1902, I, 426, 668, 1164.
[4]) Ber. 25, 225 (1892).
[5]) Ber. 25, 741 (1892).



ist, dem seinerseits die Konstitution als Pyrro(ab$_1$)diazol zu geben wäre. Pellizzari schlägt demgemäß die „oszillatorische Formel“



für das Triazol vor.

Thiele und Manchot[1]) haben übrigens dieser Ansicht schon früher Ausdruck gegeben, indem sie bei der Darstellung des Triazols aus Diazotriazolkarbonsäure sagen:

„Über den Ort des Imidwasserstoffs im Triazolring soll durch die hier angewandte Formulierung nichts ausgesagt werden, nachdem mehrfach, besonders durch Knorr, nachgewiesen ist, daß die Stellung der Doppelbindungen in den Azolringen erst durch Substitution des Imidwasserstoffs festgelegt wird“.

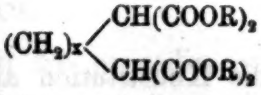
[1]) Ann. Chem. **303**, 34, Fußnote (1898).

Über die Fähigkeit der ω-ω-Paraffintetrakarbonsäureester zur Ringschließung;

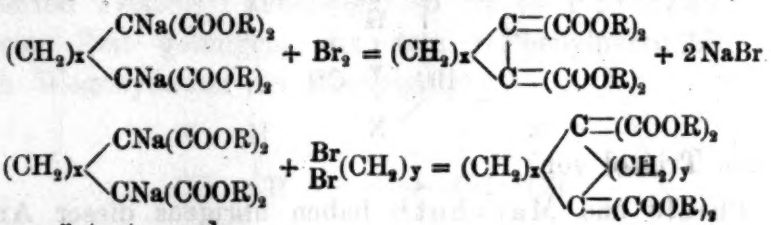
von

A. Kötz.

Durch die von mir in Gemeinschaft mit den Herren Spieß und Stalmann unternommenen Untersuchungen über die Fähigkeit des s-Äthantetrakarbonsäureesters und des ω-ω-Propantetrakarbonsäureesters zur Bildung karbocyklischer Verbindungen haben einige noch offene Fragen über die Verwendung der ω-ω-Tetrakarbonsäureester bei den Studien über Ringschließung ihre Beantwortung gefunden. Im folgenden soll daher das Verhalten der Dinatrium-ω-ω-Tetrakarbonsäureester,



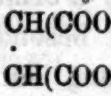
zu den Halogenen, Methylendihalogeniden und ω-ω-Polymethylendihalogeniden, die im Sinne folgender Gleichungen mit den Estern in Reaktion treten sollten,



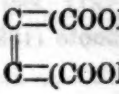
näher erörtert werden.

Äthantetrakarbonsäureester.

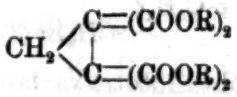
Der Äthantetrakarbonsäureester,



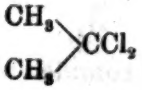
oder seine Dinatriumverbindung werden durch Halogene in den Dikarbintetrakarbonsäureester übergeführt,



Nach Versuchen von Kötz, Spieß, Stalmann führt Methylenjodid bei 130° die Dinatriumverbindung in 1,1,2,2-R-Trimethylentetraester,

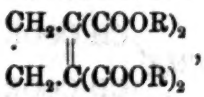


über. Bei Anwendung von Methylenchlorid[1]) ging die Ausbeute zurück. Bei der Reaktion mit Äthylidenjodid und Chloracetol



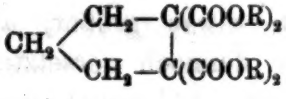
resultierten Bernsteinsäureester; Benzalchlorid[1]) und Dichloressigester[1]) traten mit dem Ester nicht in Reaktion, sondern verwandelten sich in Benzylidendiäthylester bezw. Oxalester.

Äthylenbromid[2]) und Äthylenchlorid[2]) bildeten nicht, wie erwartet, den 1,1,2,2-R-Tetramethylentetrakarbonsäureester,



sondern gingen schon bei Temperaturen unter 100° vollständig unter Halogenwasserstoffabspaltung in Vinylbromid bezw. -chlorid oder Acetylen über, ohne irgendwie mit dem Ester in Reaktion zu treten. Die geringe Beweglichkeit der charakteristischen Wasserstoffatome im Ester erfordert bei Alkylierungsversuchen Temperaturen über 100°, dabei werden jedoch die Dihalogenide nach den bereits oben erwähnten Richtungen zerlegt.

Das unter den angewandten Versuchsbedingungen auch bei höheren Graden beständigere Trimethylenbromid[2]) ließ sich mit dem Ester zu dem erwarteten 1,1,2,2-R-Pentamethylentetraester,



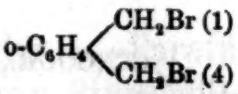
verknüpfen.

Mit 1,4-,1,5-,1,6-Dibromiden der Fettreihe Versuche anzustellen, mußte unterbleiben, da deren Darstellung zu kost-

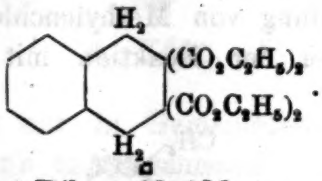
---

[1]) Kötz u. Stalmann, dies. Journ. [2] 68, 169.
[2]) Kötz u. Spiess, dies. Journ. [2] 68, 154.

spielig und zeitraubend ist. v. Baeyer[1]) gelangte mittels des o-Xylylenbromides

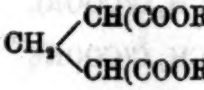


zu dem Tetrahydronaphtalintetrakarbonsäureester,

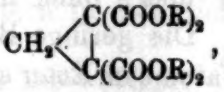


Die 1,5- und 1,6-Dibromide Meta- und Paraxylylenbromid[2]) konnten nicht zur Bildung der entsprechenden 6,7- und 6,8-Ringe verwendet werden, da sie unter den gewählten Versuchsbedingungen in den m- und p-Xylylenäther $CH_4(CH_2OC_2H_5)_2$ übergeführt wurden.

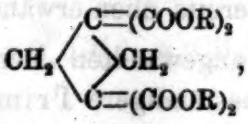
ω-ω-Propantetrakarbonsäureester.



Der Propantetrakarbonsäureester läßt sich mit Halogen[3],[4]) und Methylenjodid[4]) in den 1,1,2,2-R-Trimethylentetraester,



und 1,1,3,3-R-Tetramethylentetrakarbonsäureester,

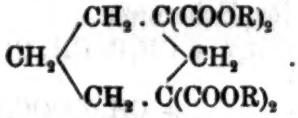


überführen. Die Beweglichkeit der eigenartigen Wasserstoffatome im Propantetraester ist zwar, wie aus den Alkylierungsversuchen hervorgeht, etwas größer, als wie die derer im Äthantetraester, aber dennoch zersetzten sich bei den verwendeten Temperaturen Äthylenbromid[2]) und Äthylenchlorid[2]) ohne mit dem Ester in Reaktion zu treten.

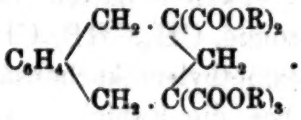
---

[1]) Ber. 17, 449. [2]) Spiess, a. a. O. und Diss.
[3]) Perkin, Ber. 19, 1056.
[4]) Guthzeit u. Dressel, Ann. Chem. 256, 194, 198.

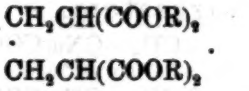
Der 1,1,3,3-R-Pentamethylentetrakarbonsäureester läßt sich demnach nicht mittels des Propantetraesters gewinnen; Trimethylenbromid hingegen führt nach Perkin und Prentice[1]) zum Hexamethylen-1,1,3,3-tetraester,



Zu einem 6,7-Doppelring gelangte Spieß[2]) bei der Einwirkung von o-Xylylenbromid auf den Ester,

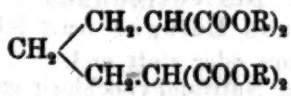


ω-ω-Butantetrakarbonsäureester,



Halogen, Methylenjodid und Äthylenbromid reagieren mit diesem Ester bei Temperaturen unter 100°, was für eine Beweglichkeit der charakteristischen Wasserstoffatome im Ester spricht, die sich wieder der im Malonester nähert oder ihr gleichkommt. Auf diese Weise gelangte Perkin zur R-Tetramethylen-1,1,2,2-tetrasäure[3]), Pospischill[4]) zur R-Pentamethylen-1,1,3,3-tetrasäure und Perkin[5]) zur R-Hexamethylen-1,1,4,4-tetrasäure.

ω-ω-Pentantetrakarbonsäureester,



Durch Halogen und Methylenjodid glückte Perkin mittels dieses Esters die Synthese des R-Pentamethylen-1,1-2,2-tetraesters[6]) und des R-Hexamethylen-1,1,3,3-tetrasäureesters[7]).

Über das Verhalten von ω-ω-Hexantetraestern der Fettreihe kann nichts ausgesagt werden, da deren Herstellung

[1]) Ber. 25, R. 274. [2]) Dissert.
[3]) Ber. 26, 2244. [4]) Das. 31, 1950.
[5]) Centralbl. 1892, I, 435. [6]) Ber. 18, 3247.
[7]) Chem. Soc. 59, 803.

bisher nicht gelungen ist. Herwath und Perkin[1]) erhielten bei der Einwirkung von Tetramethylenbromid auf Mononatriummalonester nicht den gewünschten ω-ω-Hexantetrakarbonsäureäther, sondern nur 1,1-R-Pentamethylendikarbonsäureäther, da die Reaktion gemäß des Schemas:

$$2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2Br =$$

$$CH_2\begin{cases}CH_2.CH_2\\ \cdot\\ CH_2.C(COOC_2H_5)_2\end{cases} + CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2\,NaBr$$

verläuft.

Colmann und Perkin[2]) hatten bei Verwendung von Methyltetramethylenbromid, $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$, ebenfalls nur Methylpentamethylendikarbonsäureäther gewonnen. Unsere Kenntnisse über die Fähigkeit von ω-ω-Hexantetraestern beschränken sich auf die Kuppelung des Dinatrium-o-Xylylendimalonsäureesters,

$$o\text{-}C_6H_4\begin{cases}CH_2—CNa(COOR)_2\\ CH_2—CNa(COOR)_2\end{cases},$$

mittels Jod zu dem Tetrahydronaphtalintetrakarbonsäureester.

Der ω-ω-Heptantetrakarbonsäureäther[3]) und ω-ω-Oktantetrakarbonsäureäther[4]) eignen sich nach Angaben Perkins ebensowenig zur Schließung sieben- und achtgliedriger Ringe, wie die von Kipping[5]) in den Kreis der Untersuchung gezogenen m- und p-Xylylendimalonsäureester.

---

[1]) Ber. 26, 2246. [2]) Chem. Soc. 1888, S. 185.
[3]) Ber. 26, 2250. [4]) Das. 27, R. 736. [5]) Das. 21, 32.

Berichtigungen

zu der Abhandlung von Edinger und Ritsema. (Heft 13. 14).

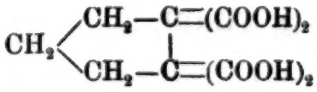
S. 73 Zeile 9 v. u. lies oder statt und.
S. 73 letzte Zeile lies Natriumhypochlorit statt Natriumhypochlorid.
S. 74 Zeile 16 u. 15 v. u. lies das Halogen in den aromatischen Kern selbst substituierend eingetreten war.
S. 75 Zeile 15 v. u. lies $C_{13}H_9NSeC_6H_3(NO_2)_2$ st. $C_{13}H_8NSeC_6H_3(NO_2)$.
S. 77 Zeile 18 v. ob. lies Äthylmerkaptan statt Methylmerkaptan.
S. 78 Zeile 4 v. ob. lies $(C_{13}H_9NSC_2H_5HCl)_2PtCl_4$ statt $(C_{13}H_9NSC_2H_5HCl)PtCl_4$.
S. 82 in der Gleichung ist vor HCl + zu setzen.
S. 85 Zeile 6 v. ob. lies $[C_{13}H_9NSC_6H_3(NO_2)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$ statt $(C_{13}H_9NSC_6H_3(NO_2)_2HCl)PtCl_4$.
S. 87 unten ist in die Formel des Akridylsulfids N st. H einzusetzen.
S. 94 Zeile 15 v. ob. und S. 97 Zeile 6 v. ob. ist in die Formeln der Pikrate die richtige Formel der Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$ einzusetzen.
S. 97 Zeile 6 u. 10 v. u. lies leicht statt bequem.
S. 98 Zeile 17 v. ob. lautet die Formel: $C_{13}H_9NSe$.

Über die Bildung pentakarbocyklischer Verbindungen;

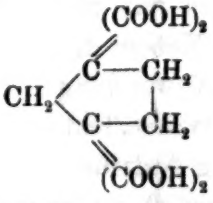
von

A. Kötz und P. Spiess.

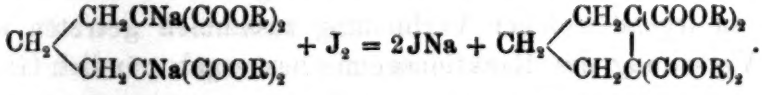
Um über die Bildung pentakarbocyklischer Verbindungen weitere Aufschlüsse zu erhalten, stellten wir zunächst Versuche an, die bekannten Säuren, die 1,1,2,2-R-Pentamethylentetrakarbonsäure



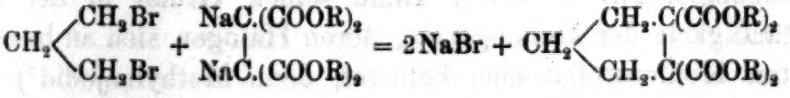
und die 1,1,3,3-R-Pentamethylentetrakarbonsäure,



nebst den ihnen entsprechenden Dikarbonsäuren auf andere Weise darzustellen. Zu den 1,1,2,2-R-Pentamethylenderivaten gelangte Perkin[1]), indem er den ω-ω-Pentantetrakarbonsäureester in Form seiner Natriumverbindung mittels Jod in den R-Pentamethylenkarbonsäureester überführte.



Wir beabsichtigten, durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Äthantetrakarbonsäureester im Sinne der Gleichung:



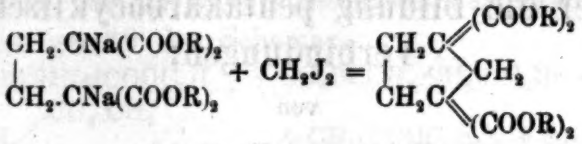
zu dem Ester zu gelangen[2]). Der Versuch entsprach den Erwartungen.

---

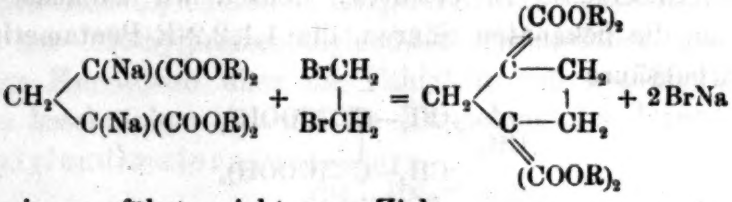
[1]) Ber. 18, 3246.

[2]) Kötz u. Spiess, dies. Journ. [2] 64, 400.

Den 1,1,3,3-R-Pentamethylentetrakarbonsäurester hatte Pospischill[1]) aus der Natriumverbindung des ω-ω-Butantetrakarbonsäureesters mittels Methylenjodid gewonnen,



Der von uns eingeschlagene Weg, ihn aus ω-ω-Propantetrakarbonsäureester und Methylendihalogeniden gemäß der Gleichung:



zu gewinnen, führte nicht zum Ziele.

Die Versuche wurden mit großer Vorsicht und vielfachen Variationen angestellt. Neben dem Äthylenbromid kam auch das Äthylenchlorid zur Anwendung. Die Temperaturen überschritten nicht die des Wasserbades. Unter anderem wurden 30 g des Esters mit 4,1 g Natrium in 50 g Alkohol gelöst und 17 g Äthylenbromid (bezw. 9 g Chlorid) auf dem Wasserbade erwärmt und bei genauer Beobachtung der Innentemperatur der Fortschritt der Bildung von Brom- bezw. Chlornatrium verfolgt. Halogenbestimmungen zeigten, daß schon nach Verlauf von $1^1/_2$ Stunden das gesamte Halogen an Natrium gebunden vorlag, ohne daß das Dihalogenid mit dem Propanester zu irgend welcher Verbindung zusammen getreten wäre. Die Verseifung des Reaktionsgemisches ergab nämlich Glutarsäure.

Das Ausbleiben der Fünfringbildung unter diesen Versuchsbedingungen hat in erster Linie seinen Grund in der Unbeständigkeit der Dihalogenide, deren Halogen sich an benachbarten Kohlenstoffatomen befindet, denn Methylenjodid[2]) und Trimethylenbromid[3]) haben bei der Reaktion mit Propantetra-

---

[1]) Ber. 31, 1915.
[2]) Ann. Chem. 256, 199.
[3]) Chem. Soc. 59, S. 994.

karbonsäureester unter den gleichen Bedingungen zu den erwarteten R-Tetramethylen- und R-Hexamethylenderivaten geführt. In Parallele zu setzen sind die Ergebnisse bei den Versuchen zwischen Dihalogeniden und dem Äthantetrakarbonsäureester. Wir haben gezeigt[1]), daß Methylenjodid und Trimethylenbromid sich mit dem Ester zur Bildung eines R-Trimethylen- und R-Pentamethylenderivates eignen, während Äthylenbromid[2]) und Äthylenchlorid sehr bald, ohne auf den Ester einzuwirken, unter Halogenwasserstoffabspaltung zerfielen. Daß neben dem Verhalten der 1,2-Dihalogenide auch die Eigenart der erwähnten Ester, des Äthan- und Propantetrakarbonsäureesters, bei dem Ausbleiben der Ringschließung in Betracht kommt, dürfte aus dem Verhalten des Malonesters und ω-ω-Butantetrakarbonsäureesters hervorgehen. Perkin, wie Fittig und Röder gelangten nämlich mittels Äthylenbromid und Dinatriummalonester zu dem 1,1-R-Trimethylendikarbonsäureester und Perkin ist es auch gelungen, aus dem ω-ω-Butantetrakarbonsäureester und Äthylenbromid über den Tetraester eine hexahydrocyklische Dikarbonsäure zu erhalten. In dem Malonester und Butanester zeigen die charakteristischen Wasserstoffatome demnach eine größere Beweglichkeit als in dem Äthan- und Propanester, ein Verhalten, das auch bei Alkylierungsversuchen mannigfacher Art beobachtet wurde.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 399 u. 400.
[2]) Spiess, Diss., S. 18.

Zur Kenntnis trikarbocyklischer Verbindungen;

von

A. Kötz und G. Stalmann.

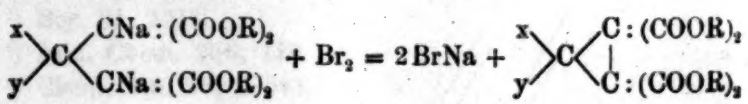
Das R-Trimethylen und dessen Derivate, Körper, in denen drei C-Atome eine geschlossene Kette bilden, sind seit einer Reihe von Jahren insofern interessant gewesen, als sie nach der Baeyer'schen Spannungstheorie das unbeständigste Kohlenstoffringsystem aufweisen und in sehr naher Beziehung zu den Verbindungen mit ungesättigter offener Kohlenstoffkette stehen. In einer Reihe von Naturprodukten, dem Thujon (Tanaceton), Caron, Eucarvon, deren eingehende Untersuchung sich bis auf unsere Tage erstreckt, nimmt man kombinierte Drei- und Fünf- bezw. Drei- und Sechsringe an, und dadurch ist das Interesse für das Dreiringsystem immermehr in den Vordergrund getreten. Das Bestreben von Forschern, wie von Baeyer, Buchner, Perkin, Semmler, Wallach, geht u. a. darauf hinaus, durch Auf- und Abbau der R-Trimethylenabkömmlinge den event. Zusammenhang zwischen deren Beständigkeit und der Art, Zahl und Verteilung der Substituenten an den drei Kohlenstoffatomen festzustellen. Einen Beitrag zur Erforschung dieser Verhältnisse zu liefern, ist auch der leitende Gedanke bei unseren Untersuchungen gewesen. Dazu haben wir eine Reihe von Verbindungen auf synthetischem Wege dargestellt und auf ihre Fähigkeit zur Ringspaltung hin untersucht.

I. Abschnitt.

Darstellung von R-Trimethylenderivaten.

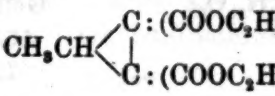
A) aus 1,1,3,3-Tetrakarbonsäureestern.

Bei der Darstellung bedienten wir uns des Verfahrens, das Guthzeit mit Erfolg angewendet hat, nämlich der Kuppelung der Natriumverbindungen von 1,1,3,3-Tetrakarbonsäureestern mittels Broms.



Einwirkung von Brom auf Dinatriumäthylidendimalonsäureester.

Darstellung von 1-Methyl-2,2,3,3,-R-Trimethylentetrakarbonsäureester,



Über die Darstellung des Äthylidendimalonesters, der als Ausgangsmaterial für die Reaktion diente, ist folgendes zu sagen: Die Versuche, den Ester nach Knoevenagel durch Kondensation von Acetaldehyd mit Malonester bei Anwendung sekundärer Amine als Kondensationsmittel zu erhalten, führten trotz Abänderung der Bedingungen stets zu einer schlechten Ausbeute.

Die Methode von Komnenos[1]), Äthylidenmalonester mit Malonester zu erhitzen, leidet nach dessen eigenen Angaben an demselben Übelstande; gangbar für die Gewinnung des Esters erwies sich der folgende Weg:

Zu 2,4 g drahtförmigem, in trockenem Äther suspendierten Natrium wurden 20 g (statt berechneter 17,1 g) Malonester gefügt. Sofort trat lebhafte Wasserstoffentwicklung auf und nach ca. 10 Stunden hatte sich alles Natrium mit dem Malonester zu Manonatriummalonester umgesetzt. (Häufiges kräftiges Schütteln beschleunigt die Reaktion, da dadurch die gebildete Natriumverbindung von dem Metall abgerissen wird). Zu der entstandenen breiigen Masse wurden unter Umschütteln allmählich 20 g Äthylidenmalonester gefügt. Bei gelindem Erwärmen ging die Natriumverbindung des Malonesters langsam in Lösung und nach etwa 10 Stunden war die Flüssigkeit klar geworden und hatte gelbe Farbe angenommen. Um die Reaktion bei größerer Konzentration schneller zu Ende zu führen, wurde nun etwa die Hälfte des Äthers abdestilliert. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches, Versetzen mit Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und der Vakuumdestillation unterworfen. Nach einem geringen Vorlauf des überschüssigen Malonesters gingen bei 14 mm und 194°—197°

[1]) Ann. Chem. 258, 158.

bis zu 95 % der Theorie als gelb gefärbtes Öl über, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Analyse ergab auf Äthylidendimalonester stimmende Werte:

0,0831 g gaben 0,1686 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{26}O_8$:	Gefunden:
C	55,49	55,33 %
H	7,5	7,84 „.

Die durch Verseifen des Esters mit Salzsäure erhaltene Säure zeigte den Schmelzpunkt 85°—86° der β-Methylglutarsäure. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß Äthylidendimalonsäureester vorlag.

Zur Verknüpfung des Esters zum 1-Methyl-2,2,3,3-R-Trimethylentetrakarbonsäureester wurde die nötige Dinatriumverbindung auf zwei Weisen dargestellt:

I. Die berechnete Menge drahtförmigen Natriums wurde in trocknem Äther suspendiert und mit 20 g Äthylidendimalonester versetzt. Anfangs trat keine nennenswerte Wasserstoffentwicklung ein; auf Zusatz von 6—8 Tropfen Alkohols wurde die Reaktion lebhaft und war nach etwa 8 Stunden beendet. Die Natriumverbindung schied sich körnig ab; die darüber stehende Flüssigkeit war gelb gefärbt.

II. Bei 180°—200° im Wasserstoffstrom getrocknetes Natriumalkoholat wurde fein gepulvert und zur Hälfte (3,85 g) in trocknem Äther suspendiert. Nach Zugabe von 20 g Äthylidendimalonester wurde geschüttelt, bis fast alles Natriumalkoholat in Lösung gegangen war. Auf Zusatz der zweiten Hälfte Natriumäthylats scheidet sich die Natriumverbindung aus. Bei dieser Versuchsanordnung vermeidet man die beim Kuppeln äußerst lästige Klumpenbildung.

Die Kuppelung wurde in der bekannten Weise vollzogen: Zu der nach einer der obigen Methoden bereiteten Dinatriumverbindung wurde unter guter Eiskühlung allmählich Brom getröpfelt, bis dessen Farbe bestehen blieb. Gewöhnlich wurden 0,1—0,2 ccm Brom mehr verbraucht, als berechnet war; dies dürfte seinen Grund in der Bildung geringer Mengen gebromter Produkte haben. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch in Wasser geschüttelt. Die abgehobene und getrocknete ätherische Schicht hinterließ nach dem Ver-

dunsten des Äthers ein dickes gefärbtes Öl, das erst nach 4—6 Wochen kristallinisch erstarrte.

Bei Versuchen, den Ester im Vakuum zu fraktionieren, traten bei 170° Zersetzungserscheinungen auf, und bei den Temperaturen 185°—195° ging ein dickes Öl über, das bald erstarrte und nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol den Schmelzp. 56°—58° zeigte.

0,0865 g gaben 0,1688 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_8$:	Gefunden:
C	53,13	53,23 %
H	6,22	6,5 „.

Durch die analytischen Daten und die Eigenschaften der Körper ist festgestellt worden, daß der Dikarbintetrakarbonsäureester

$$\begin{matrix} C(COOC_2H_5)_2 \\ \| \\ C(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

vorliegt, der durch Sprengung des 1-Methyl-R-Trimethylentetrakarbonsäureesters an zwei Stellen gebildet ist,

$$CH_3CH \begin{Vmatrix} \\ \\ \end{Vmatrix} \begin{matrix} C(COOC_2H_5)_2 \\ \cdot \\ C(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

Der $CH_3CH<$ Rest konnte weder in Gestalt eines Kohlenwasserstoffs $(C_2H_4)_x$ noch als Acetaldehyd, in den er durch den Sauerstoff der Luft übergehen konnte, isoliert werden.

Da der Ester bei der Destillation diese eigenartige Zersetzung erlitt, wurde versucht, durch Verseifung zur 1-Methyl-2,3-R-Trimethylendikarbonsäure zu gelangen. Der Ester wurde zu deren Gewinnung mit der anderthalbfachen der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge ca. 5 Stunden lang gekocht und dann nach Zufügen von Salzsäure die Masse zur Trockne verdampft. Die Tetrakarbonsäure ging hierbei in die Dikarbonsäure über. Da nach dem Ausziehen mit Alkohol die Säure nicht kristallinisch gewonnen werden konnte, wurde versucht, über das Bleisalz

(0,3174 g Bleisalz gaben 0,2794 g $PbSO_4$ = 60,13 % Pb; berechnet 59,31 % Pb)

zum Ziele zu gelangen; es konnte jedoch die Säure nur als nicht kristallierender Sirup wiedergewonnen werden. Deshalb kam das Silbersalz zur Analyse:

0,2298 g gaben 0,1643 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.
0,1528 g gaben 0,0898 g Ag.

	Berechnet für $C_6H_6O_4Ag_2 + \frac{1}{2} H_2O$:	Gefunden:
C	19,63	19,49 %
H	1,9	2,21 „
Ag	58,9	58,77 „.

Die mit Ammoniak neutralisierte Säure gibt mit Chlorcalcium keinen Niederschlag, ebensowenig mit Kupfersulfat; Chlorbaryum erzeugt jedoch einen unlöslichen Niederschlag des Baryumsalzes. Ferner wurde die Säure durch Äthylalkohol und gasförmige Salzsäure in den 1-Methyl-2,3-R-Trimethylendikarbonsäureester verwandelt, der sich als identisch mit dem aus dem Silbersalz und Äthyljodid gewonnenen erwies. Der Ester geht bei 198°—200° und 14 mm Druck als schwach gelb gefärbtes Öl über.

0,0816 g gaben 0,1801 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C	60,00	60,19 %
H	8,00	8,29 „.

Das Verhalten des Esters gegen Permanganat zeigte, daß bei der Verseifung des Tetraesters keine Ringsprengung eingetreten war; es lag also die 1-Methyl-2,3-R-Trimethylendikarbonsäure vor. Gegen Brom zeigt die Säure die Beständigkeit der bekannten R-Trimethylen-1,2-dikarbonsäure. Interessant ist ihr Verhalten bei der Vakuumdestillation. Da dabei keine Anhydridbildung beobachtet wurde, lag die Säure in der trans-Modifikation vor. Bei längerem Erhitzen derselben resultierte eine Säure, die nach geeigneter Reinigung den Schmelzpunkt 97° (statt 100°) und folgende Analysenwerte aufwies:

0,0518 g gaben 0,0964 g CO_2 und 0,0294 g H_2O.

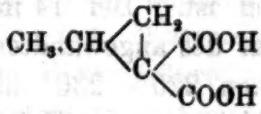
	Berechnet für $C_6H_8O_4$:	Gefunden:
C	50,00	50,75 %
H	5,55	6,33 „.

Beim Schütteln mit Permanganatlösung in der Kälte wurde sie leicht angegriffen. Die Befunde lassen auf den Übergang in die Methylcitraconsäure (Äthylmaleïnsäure)

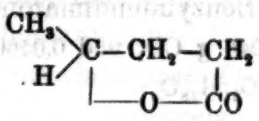
$$CH_3.CH_2-C.COOH$$
$$\|$$
$$CHCOOH$$

schließen.

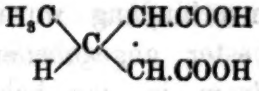
Auf den ersten Blick erscheint es befremdend, daß aus der 1-Methyl-2,3-R-Trimethylendikarbonsäure eine ungesättigte Säure obiger Konstitution entsteht. Eine Erklärung für deren Bildung ist jedoch unschwer zu geben. Wie die Methylvinakonsäure



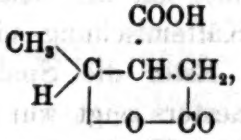
in Kohlensäure und Valerolakton



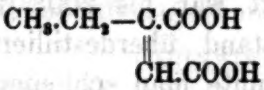
zerfällt, geht die Methyltrimethylendikarbonsäure



in die Methylparakonsäure, eine Laktonkarbonsäure der Konstitution



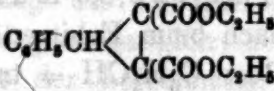
über. Da letztere sich nach Versuchen von Fittig[1]) beim Erhitzen in Methylcitrakonsäure



umlagert, dürfte deren Auftreten beim Erhitzen der Methyltrimethylendikarbonsäure hinreichend erklärt sein.

Einwirkung von Brom auf Dinatriumbenzylidendimalonsäureester.

Darstellung von 1-Phenyl-2,2,3,3-R-Trimethylentetrakarbonsäureester,



Zur Darstellung des Benzylidendimalonesters,

---

[1]) Ann. Chem. 255, 37.

$$C_6H_5CH\begin{matrix}CH(COOR)_2\\ CH(COOR)_2\end{matrix},$$

aus Benzylidenmalonester und Malonester wurde die Methode benutzt, die bei der Gewinnung des Äthylidendimalonesters von uns näher beschrieben ist. Bei 14 mm Druck ging neben einem geringen Vorlauf des angewandten unveränderten Esters fast das Ganze zwischen 225°—230° als äußerst dickflüssiges Öl über, das keine Neigung zur Kristallisation zeigte. Die Analyse gab auf den Benzylidendimalonester stimmende Werte.

0,0904 g gaben 0,2046 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

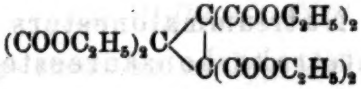
	Berechnet auf $C_{21}H_{28}O_8$:	Gefunden:
C	61,76	61,73 %
H	6,8	6,87 „ .

Dessen Dinatriumverbindung wurde nach dem bei dem Äthylidendimalonsäureester angegebenen Verfahren II dargestellt und mittels Brom in der bekannten Weise in den 1-Phenyl-2,2,3,3,-R-Trimethylentetrakarbonsäureester übergeführt. Der Ester konnte nur als dickes Öl gewonnen werden, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Um zu untersuchen, ob der Ester die Spaltungserscheinungen des Methyltrimethylentetraesters zeigt, wurden 10 g der Destillation im Vakuum unterworfen. Unter einem Druck von 12 mm ging bereits bei 100° Flüssigkeit über und bei fortwährend sich änderndem Siedepunkt war bis 200° der Kolbeninhalt ohne nennenswerten Rückstand überdestilliert. Aus dem Geruch nach Benzaldehyd konnte man schließen, daß die Spaltung in dem gewünschten Sinne eingetreten war und bei einer zweiten Destillation ging neben einem Vorlauf aus Benzaldehyd und Benzoësäure der größte Teil bei 185°—195° als schnell erstarrendes Öl über; nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol zeigte der Körper die Kristallformen und den Schmelzpunkt des Dikarbintetrakarbonsäureesters (56°—58°). Der Benzaldehyd wurde durch die Benzylidenanilinverbindung charakterisiert. Der 1-Phenyl-2,2,3,3-R-Trimethylentetrakarbonsäureester zeigt demnach beim Erhitzen ebenfalls Spaltung an zwei Stellen; der Rest $C_6H_5CH=$ tritt nicht zu Stilben $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$ zusammen, sondern verbindet sich, wie schon bemerkt wurde, mit dem Sauerstoff der Luft zu Benzaldehyd.

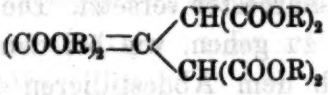
Zur Gewinnung der 1-Phenyl-2,3-R-Trimethylendikarbonsäure wurde der Tetraester mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge mehrere Stunden lang gekocht. Auch hierbei trat der Geruch nach Benzaldehyd auf, jedoch konnten keine nennenswerten Mengen des Aldehyds mit Wasserdämpfen übergetrieben werden und auch keine Benzoësäure noch Fumarsäure (aus etwa entstandenem Dikarbintetrakarbonsäureester) nachgewiesen werden. Nach Beendigung der Verseifung und dem Ansäuern mit Salzsäure wurde abgeschiedenes Harz abfiltriert, und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Die mit Äther dem Rückstand entzogene Säure kristallisierte nach längerem Stehen aus und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzp. 175° der cis-1-Phenyl-2,3-R-Trimethylendikarbonsäure.

Einwirkung von Brom auf Dinatrium-1,1,2,2,3,3-Propanhexakarbonsäureester.

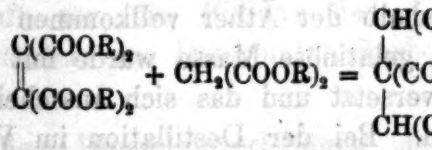
Darstellung von R-Trimethylenhexakarbonsäureester,



Als Ausgangsmaterial für diese Synthese war der noch unbekannte 1,1,2,2,3,3-Propanhexakarbonester



zu beschaffen. Dessen Gewinnung gelang durch Anlagerung des Malonesters an den Dikarbintetrakarbonsäureester.



Für die Darstellung des Dikarbintetrakarbonsäureesters erwies sich folgender Weg als gangbar: 20 g Äthantetrakarbonsäureester wurden mit der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol versetzt und dann so viel Äther zugefügt, daß die Natriumverbindung körnig ausfiel. Das Zutröpfeln von Brom geschah unter guter Kühlung. Das Reaktions-

produkt wurde darauf mit Wasser durchgeschüttelt und die ätherische Schicht abgehoben. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Kristallbrei, der zur Entfernung anhaftenden Öls auf einen Tonteller gepreßt und darauf aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die sich zuerst abscheidenden Kristalle bestanden hauptsächlich aus unverändertem Äthantetrakarbonsäureester und wurden deshalb abfiltriert, sobald sich die charakteristischen Kristallformen des Dikarbintetrakarbonsäureesters zeigten. Die Ausbeute betrug 70 %—80 % der Theorie.

Versuche, den Dikarbintetrakarbonsäureester direkt durch Kuppelung der Dinatriumverbindung des Malonesters zu erhalten, lieferten geringere Ausbeuten, da sich sehr viel bromierte Produkte bildeten. Diese Beobachtung scheint beim Kuppeln mit Jod nicht gemacht worden zu sein; denn Conrad und Guthzeit erwähnen, daß immer etwas weniger Jod entfärbt wurde, wie berechnet war, während wir infolge der Bildung bromierter Produkte eine größere als die berechnete Menge Broms zur Beendigung der Reaktion gebrauchten.

Anlagerung des Natriummalonesters an den Dikarbintetrakarbonsäureester.

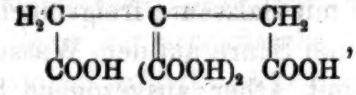
Die wie bei den früheren Versuchen dargestellte Natriumverbindung des Malonesters wurde mit der berechneten Menge Dikarbintetrakarbonsäureester versetzt. Die Anlagerung scheint schwieriger vor sich zu gehen, wie bei den oben besprochenen Versuchen, da nach dem Abdestillieren der Hälfte des als Lösungsmittel zugesetzten Äthers fast der ganze Dikarbintetrakarbonsäureester zurückgewonnen wurde. Bei einem zweiten Versuche wurde deshalb der Äther vollkommen abdestilliert; die zurückbleibende gelatinöse Masse wurde mit Wasser und und Schwefelsäure versetzt und das sich ausscheidende Öl in Äther aufgenommen. Bei der Destillation im Vakuum ging zunächst der überschüssige Malonester über, aber bereits bei 120° bräunte sich die ursprünglich rötlich gefärbte Masse und mit steigender Temperatur trat so starke Zersetzung ein, daß es nicht gelang, ein einheitliches Produkt überzudestillieren. Bei einem weiteren Versuche wurde deshalb nur der überschüssige Malonester abdestilliert (bei 120°) und der zurück-

bleibende Ester, der keine Neigung zur Kristallisation zeigte, ohne weitere Reinigung verseift, um aus der entstehenden Säure einen Schluß auf die Konstitution des gebildeten Esters ziehen zu können. Zu deren Gewinnung wurde der Ester mit Barythydrat 6 Stunden lang gekocht und nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Harzes die Flüssigkeit zur Trockne gedampft. Aus dem Rückstande wurde die organische Säure mit Äther ausgezogen und durch Kristallisation gereinigt.

0,1085 g gaben 0,1602 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_8O_6$:	Gefunden:
C	40,90	40,27 %
H	4,55	5,14 „.

Die analytischen Daten und der Schmelzp. 157° ergaben, daß die erwartete Trikarballylsäure $CH_2(COOH).CH(COOH).CH_2COOH$ vorliegt. Bei einer mit Kalilauge ausgeführten Verseifung entstand die bei 151° unter Kohlensäureabspaltung schmelzende α-β-β-γ-Propantetrakarbonsäure,



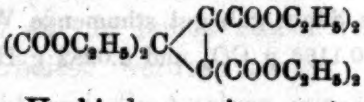
aber sowohl der etwas zu niedrig gefundene Schmelzpunkt (148° statt 151°) als auch die Analyse zeigten, daß dieselbe mit Trikarballylsäure gemischt war.

0,1040 g gaben 0,1484 g CO_2 und 0,0372 g H_2O.

	Berechnet auf $C_7H_8O_8$:	Gefunden:
C	38,19	38,89 %
H	3,64	3,97 „.

Die beiden durch Verseifung erhaltenen Säuren sprechen unzweifelhaft für die Bildung des 1,1,2,2,3,3-Propanhexakarbonsäureesters aus Dikarbintetrakarbonsäureester und Malonester.

Aus der Dinatriumverbindung des Propanhexakarbonsäureesters wurde mittels Brom nach der mehrfach erwähnten Methode der R-Trimethylenhexakarbonsäureester



gewonnen. Diese Verbindung ging unter dem Druck von

12 mm bei 197°—202° als dickes, schwach gelb gefärbtes Öl über, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Eine Analyse gab auf die verlangte Zusammensetzung gut stimmende Werte.

0,1086 g gaben 0,2112 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{21}H_{32}O_{12}$:	Gefunden:
C	53,2	53,04 %
H	6,4	6,4 „

Bemerkenswert ist, daß der R-Trimethylenhexakarbonsäureester bei der Destillation im Vakuum nicht wie der 1-Methyl- und 1-Phenyl-2,2,3,3-tetrakarbonsäureester die Abspaltung von Dikarbintetrakarbonsäureester zeigte. Dies Verhalten ist einerseits auf die vollkommene Symmetrie des Hexaesters zurückzuführen, andererseits auf die Beständigkeit des Dreiringes zwischen Kohlenstoffatomen, die Karboxylgruppen zu tragen.

Zur Gewinnung der R-Trimethylen-1,2,3-trikarbonsäure aus dem Hexaester wurde derselbe mit der anderthalbfachen Menge Barythydrat einige Stunden lang gekocht. Die organische Säure wurde darauf mit Salzsäure freigemacht und das Gemisch von Baryumchlorid und Säure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die mit Äther ausgezogene Säure konnte nicht in wohl ausgebildeten Kristallen erhalten werden. Eine Silberbestimmung des bei 110° getrockneten Silbersalzes gab auf die dreibasische Säure nur annähernd stimmende Werte.

0,2174 g gaben 0,1398 g Ag.

	Berechnet auf $C_6H_3O_6Ag_3$:	Gefunden:
Ag	65,45	64,24 %.

Da Perkin[1]) die gleiche Menge Silber (64,7 %) gefunden hat, ist anzunehmen, daß das Salz $^1/_2$ Molekül Wasser sehr fest gebunden hält. Der Sibergehalt von $C_6H_3O_6Ag_3 + {}^1/_2 H_2O$ ist nämlich 64,3 %. Auch sonst zeigte die Säure ganz das Verhalten der von Perkin beschriebenen. Das Kalksalz ist in kaltem Wasser leicht löslich, in heißem so gut wie unlöslich. Das Kupfersalz bildet grüne, in Wasser ziemlich leicht lösliche Flocken.

Die Analyse der Säure gab gut stimmende Werte.

0,0774 g gaben 0,1166 g CO_2 und 0,0282 g H_2O.

---

[1]) Ber. 21, 2641.

	Berechnet auf $C_6H_6O_8$:	Gefunden:
C	41,38	41,1 %
H	3,45	4,04 „.

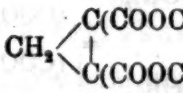
Darstellung und Darstellungsversuche von R-Trimethylenderivaten.

B) aus dem 1,1,2,2-Äthantetrakarbonsäureester.

Das zu den Versuchen nötige Ausgangsmaterial des Äthantetrakarbonsäureesters wurde durch Kuppelung des Mononatriummalonesters in alkohol-ätherischer Lösung mittels Brom dargestellt.

Einwirkung von Methylenjodid auf Äthantetrakarbonsäureester.

Darstellung des R-Trimethylentetrakarbonsäureesters,



4,3 metallisches Natrium in absolut alkoholischer Lösung wurden mit 30 g Äthantetrakarbonsäureester und 25 g Methylenjodid 12 Stunden lang in Druckflaschen oder Bomben auf 130° im Chlorcalciumbad erhitzt. Aus dem schwach alkalisch reagierenden Reaktionsgemisch wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, das zurückbleibende Öl in Äther aufgegommen, getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum fraktioniert. Bei 158°—160° (14 mm) ging ein großer Teil als Öl über. Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_8$.

0,1697 g gaben 0,3414 g CO_2 und 0,1044 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_8$:	Gefunden:
C	54,95	54,54 %
H	6,66	6,83 „.

Nach der Landsbergschen Methode wurde das Mol-Gew. zu 310 ermittelt. Der berechnete Wert ist 330.

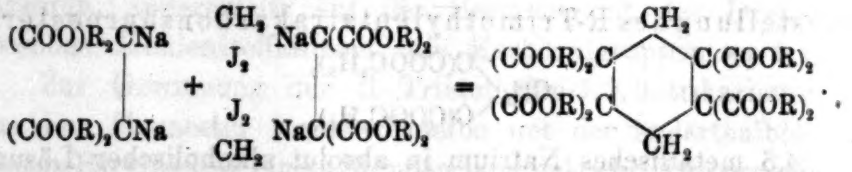
Der Destillationsrückstand erstarrte allmählich zu einem Kristallbrei, aus dem durch fraktionierte Kristallisation neben nicht umgesetztem Äthantetrakarbonsäureester vom Schmelzpunkt 76° ein bei 43° in feinen Nädelchen kristallisierender Körper herausgearbeitet werden konnte. Er wurde durch seinen Schmelzpunkt und die Analyse mit dem von Guthzeit

und Dressel erhaltenen R-Trimethylentetrakarbonsäureester identifiziert.

0,0814 g gaben 0,1624 g CO_2 und 1,0470 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{15}H_{22}O_8$:	Gefunden:
C	54,54	54,41 %
H	6,66	6,42 „ .

Schon aus dem Verhalten gegen Permanganat und dem des Wasserstoffs gegen Natrium geht hervor, daß die beiden Ester, der flüssige und feste, R-Trimethylenderivate sind. Ein Auftreten des Esters in zwei Modifikationen erscheint merkwürdig, da Isomerieverhältnisse ausgeschlossen sind. Infolge Polymerisation hätte statt des Dreiringes ein Sechsring entstehen können, gemäß der Gleichung



Diese Annahme wurde aber durch Molekulargewichtsbestimmungen und den Abbau zu R-Trimethylendikarbonsäuren hinfällig. Die Ursache der Verschiedenheit der beiden Ester aufzuklären, ist bisher nicht gelungen.

Interessant ist das Verhalten der beiden Tetraester bei dem Abbau durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung. Der bei 43° schmelzende Ester von Guthzeit und Dressel geht dabei in das Anhydrid der cis-R-Trimethylen-1,2-karbonsäure über, während der von uns erhaltene unter denselben Bedingungen in die trans-R-Trimethylen-1,2-dikarbonsäure übergeführt wird.

Erwähnt seien an dieser Stelle noch kurz die Ergebnisse einiger Abänderungen der Versuchsbedingungen zur Darstellung des R-Trimethylentetrakarbonsäureesters.

Bei Temperaturen unter 130° war selbst bei bedeutend längerem Erhitzen keine nennenswerte Umsetzung zu erzielen. Diese Beobachtung stimmt mit der von v. Baeyer und anderen gemachten überein, daß die Natriumverbindung des Äthantetrakarbonsäureesters erst bei Temperaturen über 130° mit Halogenalkylen in Reaktion tritt.

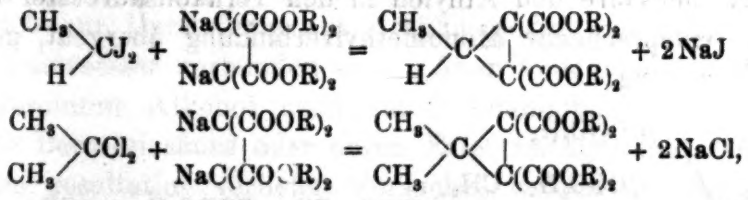
Bei dem Ersatz des Methylenjodides durch Methylen-

chlorid konnte trotz Anwendung der verschiedensten Temperaturen keine neutrale Reaktion und Bildung des gewünschten Esters in erheblicher Menge erzielt werden.

Durch Einwirkung von in kochendem Benzol bezw. Toluol suspendiertem Natrium hofften wir eine alkoholfreie Natriumverbindung des Äthantetrakarbonsäureesters zu gewinnen, und dadurch die Ausbeute vergrößern zu können; da sich jedoch das Natrium bald mit einer Schicht der gebildeten Verbindung überzog, konnte keine glatte Umsetzung bewirkt werden und Versuche mit der nur teilweise umgesetzten Verbindung ließen dieses Verfahren als nicht geeignet erscheinen. Ebensowenig gelangen Versuche, bei denen statt des Natriums das Kalium verwendet wurde.

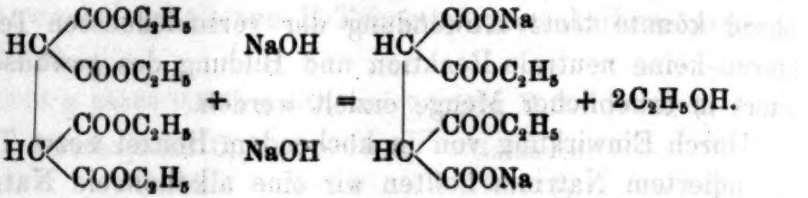
Versuche zur Darstellung substituierter R-Trimethylen-2,2,3,3-tetrakarbonsäureester.

Da der Äthantetrakarbonsäureester die Fähigkeit zur Bildung von Trimethylenderivaten gezeigt hatte, wurde versucht, durch Einwirkung von Äthylidenjodid (CH_3CHJ_2) und Chloracetol ($CH_3CCl_2CH_3$) zu mono- bezw. dimethylierten Dreiringen zu gelangen. (Jodacetol in nur einigermaßen ausreichender Menge zu beschaffen, war trotz zahlreicher dahin zielender Versuche nicht möglich). Die Reaktionen sollten analog der mit Methylenjodid verlaufen,



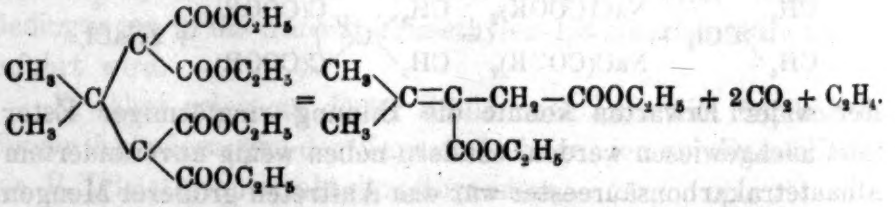
aber wider Erwarten konnte die Bildung ringförmiger Ester nicht nachgewiesen werden, sondern neben wenig unverändertem Äthantetrakarbonsäureester war das Auftreten größerer Mengen von Bernsteinsäureester zu beobachten. Theoretische Erwägungen lassen zwei Erklärungen für dessen Entstehen zu. Die eine Annahme läßt sich, wie folgt, aussprechen:

Das bei der Reaktion vorhandene Natriumalkoholat wirkt wie alkoholische Kalilauge unter gewissen Bedingungen, indem es den Äthantetrakarbonsäureester unter Bildung eines estersauren Salzes teilweise verseift:

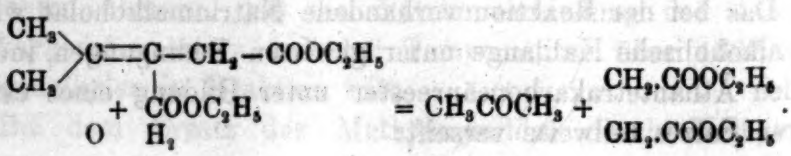


Beim Behandeln mit Mineralsäuren geht das Estersalz in die Estersäure über, die ihrerseits beim Erwärmen in Kohlensäure und Bernsteinsäureester zerfällt. Da bei den Versuchen der Bernsteinsäureester ohne Zusatz von Säure erhalten wurde, ist anzunehmen, daß nach Bildung des Estersalzes die Dihalogenverbindungen Halogenwasserstoff abspalten, der die Estersäure freimacht. Unter Kohlensäureabspaltung geht selbige dann bei der angewandten Temperatur in Bernsteinsäureester über. Bei diesen Voraussetzungen ist aber ohne weiteres nicht einzusehen, warum unter den gegebenen Bedingungen die Abspaltung des Halogenwasserstoffs nicht vor der Bildung des Estersalzes stattfindet und neben gebildetem Halogennatrium der Äthantetrakarbonsäureester zurückgewonnen wird.

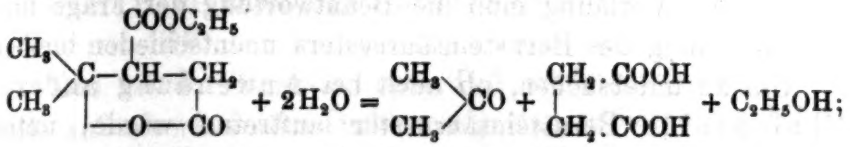
Eine zweite Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten des Bernsteinsäureesters liegt in der Annahme, daß zunächst das gewünschte R-Trimethylenderivat entsteht und dieses dann unter Aufsprengung des Ringes bei gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure und Äthylen in den Terakonsäureester bezw. in die entsprechende Monomethylverbindung übergeht, gemäß der Gleichung:



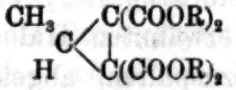
Der Terakonsäureester wird dann durch Anlagerung von Wasser an die doppelte Bindung in Bernsteinsäureester und Aceton gespalten.



Eine Stütze findet diese Annahme einmal in Untersuchungen von Roser[1]), dem es gelang, den zum Terakonsäureester in naher Beziehung stehenden Terebinsäureester in Aceton und Bernsteinsäure zu spalten:



ferner treten besonders bei der Einwirkung von Äthylidenjodid auf Natriumäthantetrakarbonsäureester Gase auf, die gemäß ihres Verhaltens gegen Brom bezw. Kalilauge als ungesättigter Kohlenwasserstoff bezw. Kohlensäure angesprochen werden mußten, und deren Bildung wohl am einfachsten auf die Abspaltung aus dem Tetraester zurückzuführen ist. Eine derartige Zersetzung mehrbasischer Ester steht nicht vereinzelt da. Durch diese theoretischen Erwägungen konnte jedoch keine einwandsfreie Erklärung für das Auftreten des Bernsteinsäureesters gegeben werden. Deshalb wurde der auf dem von uns beschriebenen Wege dargestellte 1-Methyl-2,2,3,3-R-Trimethylentetrakarbonsäureester



den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen, wie sie beim Versuch zur Darstellung aus Äthylidenjodid und Äthantetrakarbonsäureester vorhanden sind. Aber weder beim Erhitzen mit absolutem Alkohol noch mit Natriumalkoholat auf 130° konnte Bernsteinsäure oder deren Ester nachgewiesen werden. Ebenso resultatlos verliefen Versuche, welche die Annahme der Bildung des Bernsteinsäureesters aus Äthantetrakarbonsäureester stützen sollten, denn des letzteren Überführung in Bernsteinsäureester gelang unter den obigen Bedingungen nicht.

Nur beim Erhitzen mit Wasser auf 150° lieferte derselbe Bernsteinsäure neben einer geringen Menge Bernsteinsäureester und zeigte somit ein dem Malonester analoges Verhalten, der bei gleicher Behandlung in Essigsäure und deren Ester übergeht. Der 1-Methyl 2,2,3,3-R-Trimethylentetrakarbonsäure-

[1]) Ann. Chem. 208, 89.

ester wurde unter denselben Bedingungen nur zum Teil verseift, zeigte jedoch keinen Übergang in Bernsteinsäure bezw. Ester.

Die Versuchsbedingungen sind jedoch von den oben angeführten so verschieden, daß ein Vergleich kaum am Platze sein dürfte. Vorläufig muß die Beantwortung der Frage über die Entstehung des Bernsteinsäureesters unentschieden bleiben.

Um zu untersuchen, ob auch bei Anwendung anderer Dihalogenide Bernsteinsäureester auftreten würde, unternahmen wir es, verschiedenartige Dihalogenverbindungen auf den Dinatriumäthansäureester einwirken zu lassen und zwar einmal solche, die leicht Halogenwasserstoff abspalten können, andererseits solche, die diese Fähigkeit nicht besitzen. Eine geeignete Halogenverbindung der ersten Art schien uns das Acetylentetrabromid, das ziemlich leicht Bromwasserstoff verliert, zu sein; jedoch weder Bernsteinsäureester noch eine entsprechende ringförmige Verbindung wurden beobachtet, der Äthantetrakarbonsäureester wurde vielmehr fast quantitativ zurückgewonnen, das Acetylentetrabromid war durch das Natriumalkoholat weitgehend angegriffen worden.

Anders wie bisher, verlief die Reaktion mit dem Benzalchlorid und dem Dichloressigester, Verbindungen, denen die Fähigkeit der bisher erwähnten Halogenverbindungen, leicht Halogenwasserstoff abzuspalten, abgeht. Auch bei den mit diesen Körpern angestellten Versuchen wurde der Äthantetrakarbonsäureester zurückgewonnen. Das Benzalchlorid reagierte mit dem Natriumalkoholat unter Bildung des entsprechenden Acetales:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2NaOC_2H_5 = C_6H_5C\begin{matrix}H\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2NaCl.$$

Bei Anwendung des Dichloressigesters resultierte Oxalester.

Eine einwandsfreie Erklärung für dessen Bildung aus Dichloressigester ist z. Z. nicht zu geben, doch möge hier eine Möglichkeit Erwähnung finden. Zunächst werden die Halogenatome gegen Hydroxyl ausgetauscht:

$$CHCl_2.COOC_2H_5 + 2H_2O = CH(OH)_2.COOC_2H_5,$$

und das gebildete Hydrat des Glyoxalesters geht in Glykolsäureester und Oxalestersäure über:

$$\begin{matrix} H \\ C\,OH\,.\,COOC_2H_5 \\ OH \end{matrix} \quad CH_2OHCOOC_2H_5$$

$$= \qquad + H_2O.$$

$$\begin{matrix} H \\ C\,OH\,.\,COOC_2H_5 \\ OH \end{matrix} \quad HOOC.COOC_2H_5$$

Das bei der Reaktion zum Teil wiedergewonnene Wasser wirkt auf unveränderten Dichloressigester, während der Alkohol die Oxalestersäure zum Oxalester esterifiziert.

Bei den Versuchen, Chloroform, Jodoform, Tetrachlorkohlenstoff u. a. mit dem Äthantetrakarbonsäureester in Reaktion zu bringen, konnten bisher weder ätherartige noch ringförmige Umwandlungsprodukte isoliert werden. Zu erwähnen bleibt noch, daß die Halogenalkyle der Natriumverbindung des Esters gegenüber nicht wie freies Halogen wirkten. Sie zeigten nämlich nicht die Fähigkeit, aus ihm Dikarbintetrakarbonsäureester zu bilden, während einige von ihnen den Natriummalonester in den Äthantetrakarbonsäureester überführen.

Um event. bei niederen Temperaturen zum Ziele zu gelangen, wurden Versuche mittels Phosgen unternommen. Sie scheiterten jedoch an der Schwierigkeit, eine absolut alkoholfreie Natriumverbindung oder eine Kupferverbindung des Äthantetrakarbonsäureesters darzustellen. Die Aussichten auf dem angewandten Wege zum Keto-R-Trimethylentetrakarbonsäureester zu gelangen, dürften gering sein, da nicht einmal der Natriummalonsäureester (im Gegensatz zu der Kupferverbindung des Acetessigesters) mit Phosgen in nennenswerter Menge zur Reaktion zu bringen war.

Die Spaltungserscheinungen in der Trimethylen- oder Cyklopropangruppe;

von

A. Kötz.

Die Untersuchungen von v. Baeyer, Buchner, Fittig, Freund, Gustavson, Guthzeit u. a. über die Beständigkeit der Verbindungen der Trimethylen- oder Cyklopropangruppe, sowie einige Beobachtungen, die ich in Gemeinschaft mit Stalmann auf dem gleichen Gebiete machte, veranlassen mich zu einer ausführlichen Besprechung. Nach der Baeyerschen Spannungstheorie gesättigter karbocyklischer Verbindungen ist im Trimethylenringe eine ziemlich erhebliche Spannung zu erwarten, die sich in einer entschiedenen Neigung zur Aufspaltung äußern müßte. Während nun ein Teil der hierher gehörenden Körper tatsächlich die Fähigkeit zur Ringsprengung zeigt, leisten die anderen der Aufspaltung einen sehr bemerkenswerten Widerstand. Dieser Unterschied in dem Verhalten von Verbindungen, die auf den gleichen Typus des Trimethylenrings zurückzuführen sind, bildet den Ausgangspunkt für die folgenden Erörterungen, die einen Beitrag für die Aufklärung der Beziehungen zwischen Konstitution und Beständigkeit des Trimethylenringes bilden sollen.

Die Ausführungen beziehen sich auf das Trimethylen und die Verbindungen, welche insofern als dessen Abkömmlinge aufzufassen sind, als Wasserstoffatome durch die Gruppen $-CH_3$, $-C_6H_5$, $-CO.CH_3$, $-CO.C_6H_5$ und $-COOH$ bezw. $-COOR$ ersetzt sind.

Die Derivate, welche nur die ersten vier Gruppen aufweisen, sollen zunächst behandelt werden. Ihrer Besprechung folgt die der bekannten Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Hexakarbonsäuren des Trimethylens bezw. deren Ester. Den Schluß der Betrachtungen bilden die Säuren und Ester des Methyl-, Dimethyl-, Phenyl-, Acetyl- und Benzoyltrimethylens.

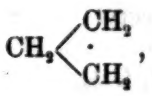
Da sämtliche in den letzten Jahren untersuchten R-

Trimethylenderivate von Kaliumpermanganat und naszierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung ebensowenig wie die schon früher in den Kreis der Untersuchungen gezogenen angegriffen werden, erstrecken sich die Ausführungen nur auf das Verhalten

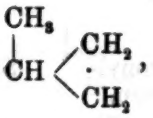
1. bei dem Erhitzen auf höhere Temperaturen,
2. konzentrierten Halogenwasserstofflösungen gegenüber,
3. zu Halogenen und
4. bei dem Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren

auf Temperaturen bis zu 210°.

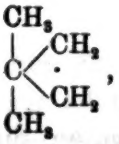
Von den Kohlenwasserstoffen und Ketonen der trikarbocyklischen Verbindungen sind in bezug auf die oben angeführten Punkte bisher mehr oder weniger eingehend nur das Trimethylen,



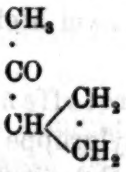
Methyltrimethylen,

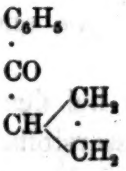


Dimethyl-1,1-trimethylen,



das Acetyltrimethylen und Benzoyltrimethylen





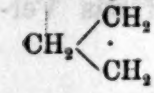
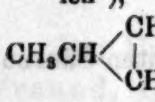
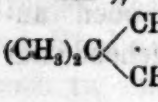
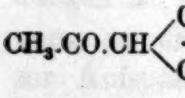
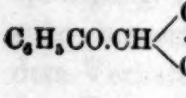
untersucht worden.

Auf höhere Temperaturen erhitzt worden ist nur das Trimethylen.[1]) Es verwandelt sich dabei in das isomere Propylen $CH_2{=}CH.CH_3$; bei Temperaturen oberhalb der Rotglut bildet sich Äthylen und bei Gegenwart von Luft tritt außerdem noch Formaldehyd auf.

---

[1]) Tanatar, Ber. 32, 702, 1965; Freund, dies. Journ. [2] 26, 367; Gustavson, das. 36, 301; Wolkow, B. N. Menschutkin, Ber. 31, 3067.

Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff (HBr oder HJ), Halogen (Brom) und Wasser (verdünnte Säuren) geben:

Trimethylen, 	N-Propyljodid, $CH_2J-CH_2-CH_3$	Trimethylenbromid $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$	N-Propylalkohol, $CH_2OH.CH_2.CH_3$
Methyltrimethylen [1], 	sek. Butyljodid, $CH_3.CHJ.CH_2.CH_3$	1,3-Dibrombutan, $CH_3.CHBr-CH_2.CH_2Br$	sek. Butylalkohol, $CH_3.CHOH.CH_2.CH_3$
Dimethyltrimethylen [2], 	3-Jod-3-Methylbutan, $(CH_3)_2CJ.CH_2.CH_3$	1,3-Brom-3-methylbutan $(CH_3)_2CBr-CH_2-CH_2Br$	———
Acetyltrimethylen [3] 	1-Brom-3-acetylpropan, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br$	Substitution,	1-Hydroxyl-3-acetylpropylalkohol $CH_3.CO.CH_2.CH_2CH_2OH$
Benzoyltrimethylen [4], 	1,4-Brompropylphenylketon, $C_6H_5CO.CH_2.CH_2.CHBr$	Substitution,	———

Die Ergebnisse zeigen

1. daß bei den Derivaten die Sprengung zwischen dem Ringkohlenstoffatome, das den Substituenten trägt, und einer Methylengruppe und nicht zwischen zwei Methylengruppen vor sich geht;

2. daß bei den Kohlenwasserstoffen das Halogen des Halogenwasserstoffs und die Hydroxylgruppe des Wassers sich an das Ringkohlenstoffatom mit dem Substituenten, der Wasserstoff an das zu ihm nach der Sprengung in der 1,3-Stellung befindliche Kohlenstoffatom tritt;

3. daß bei den Ketonen das umgekehrte der Fall ist;

4. daß bei der Sprengung nicht wie bei der Einwirkung hoher Temperaturen Umlagerung in einen ungesättigten Kohlen-

---

[1]) Demjanow, Ber. 28, 22.
[2]) Gustavson, Popper, dies. Journ. [2] 58, 458.
[3]) Perkin, Soc. 59, 875. [4]) Perkin, Soc. 47, 840.

wasserstoff vor sich geht, da sonst das Trimethylen anstatt in das Normalpropyljodid über das Propylen $CH_2=CH—CH_3$ in das sekundäre Propyljodid $CH_3.CHJ.CH_3$ übergeführt werden müßte und für den primären der sekundäre Alkohol entstehen würde.

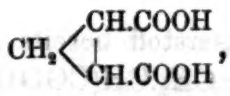
Was den Grad der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Verbindungen anbelangt, so ist bisher durch den Eintritt von Seitenketten insofern eine Erhöhung festgestellt worden, als Methyltrimethylen sich im Dunkeln leichter mit Brom verbindet als das Trimethylen, und, während beide einigermaßen lebhaft erst im Sonnenlichte reagieren, sich das 1,1-Dimethyltrimethylen schon im zerstreuten Licht unter Zischen in die Dibromverbindung überführen läßt.

Das Acetyl- und Benzoyltrimethylen teilt mit den erwähnten Kohlenwasserstoffen die leichte Addition von Bromwasserstoff; Brom wirkt erst bei höheren Temperaturen unter Bildung von Halogenwasserstoff, was auf eine Substitution an Stelle der Addition schließen läßt, und die Aufspaltung durch Säuren, d. h. die Aufnahme von Wasser erfordert, soweit es die bisherigen Untersuchungen erkennen lassen, höhere Temperaturen.

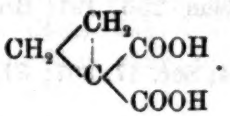
Das Verhalten der großen Zahl von R-Trimethylkarbonsäuren, zu deren Besprechung ich mich im Folgenden wende, läßt erkennen, daß bei Einführung von nur Karboxylgruppen an Stelle von Wasserstoff:

1. in der Monokarbonsäure der Ring beständiger ist als im Methyl-, Acetyl- und Benzoyltrimethylen;

2. nach dem Einführen einer zweiten Karboxylgruppe in die Monokarbonsäure bei der Verteilung der beiden Gruppen auf zwei Ringkohlenstoffatome die Beständigkeit erhöht wird,



während sie, wenn zwei Wasserstoffatome desselben Kohlenstoffatomes ersetzt worden sind, verringert wird,

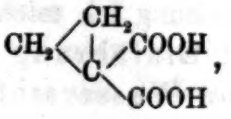


3. Die Polykarbonsäuren (Tri-, Tetra- und Hexakarbonsäuren) große Festigkeit des ringförmigen Gebildes aufweisen.

Daß die Trimethylenmonokarbonsäure[1]) geringere Spannung zeigt, als das Trimethylen und dessen oben erwähnte Monosubstitutionsprodukte, geht aus der Beständigkeit bei hohen Temperaturen und vor allem aus der Schwierigkeit der Aufspaltung durch Bromwasserstoff hervor. Brom bewirkt an Stelle von Addition Substitution; in diesem Punkte ist demnach Beziehung zu dem schon erwähnten Verhalten des Acetyl- und Benzoyltrimethylen vorhanden. Die letzteren nehmen gewissermaßen eine Übergangsstelle von den Kohlenwasserstoffen zu den Säuren ein.

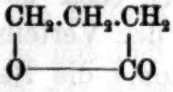
Der Stabilität des Ringes in den 1,2-Dikarbonsäuren[2]) ist bereits Erwähnung getan. Die trans-Säure bleibt bei der Destillation wie bei allen Umwandlungsversuchen unverändert, die cis-Säure in bezug auf die Ringkonfiguration ebenfalls; bei dem Erhitzen liefert sie ihr Anhydrid und beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder Erhitzen mit 50 prozent. Schwefelsäure geht sie in die ihr isomere beständigere Transsäure über.

Daß zwei Karboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom eine bedeutende Spannung des Dreiringes bewirken, beweist die Unbeständigkeit der Trimethylen-1,1-dikarbonsäure[3]),



die

1. bei dem Erhitzen auf höhere Temperaturen neben der Monokarbonsäure das Butyrolakton



liefert;

2. mittels Bromwasserstoff bereits in der Kälte ω-Bromäthylmalonsäure, $CH_2Br.CH_2.CH(COOH)_2$, giebt;

---

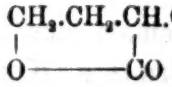
[1]) Röder, Ann. Chem. 227, 24; Perkin, Soc. 47, 815; 67, 118.

[2]) Guthzeit, Ann. Chem. 256, 197; Buchner, Ann. Chem. 284, 212 ff.

[3]) Perkin, Ber. 17, 54; Soc. 47, 807; 51, 849; Fittig, Ann. Chem. 227, 13.

3. durch Addition von Brom schon bei Temperaturen, welche die Zimmertemperatur nur um wenige Grade überschreiten, sich in 1,3-Dibromäthylmalonsäure, $CH_2Br.CH_2.CBr(COOH)_2$ überführen läßt;

4. beim Erhitzen mittels verdünnter Schwefelsäure in ω-Oxäthylmalonsäure, $CH_2OH.CH_2.CH(COOH)_2$, bezw. Butyrolaktonsäure

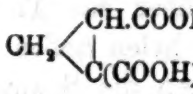


übergeht, und

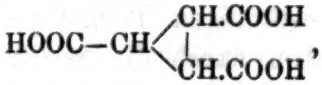
5. deren Ester gleich einer ungesättigten Verbindung leicht Malonester unter Bildung von Butantetrakarbonsäureester[1]) aufnimmt, $(COOR)_2CH-CH_2-CH_2-CH(COOR)_2$.

Bei den R-Trimethylenkarbonsäuren:

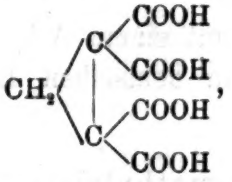
1,1,2-Trimethylentrikarbonsäure[2]),



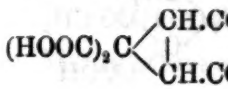
1,2,3-Trimethylentrikarbonsäure[3]),



1,1,2,2-Trimethylentetrakarbonsäure[4]),



cis-1,2-trans-1,3-Trimethylenkarbonsäure[5]),



---

[1]) Perkin, Soc. 67, 112.

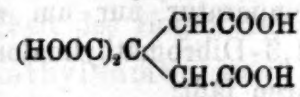
[2]) Guthzeit, Conrad, Ber. 17, 1186; Michael, Amer. Chem. Journ. 9, 122.

[3]) Perkin, Soc. 47, 826; Schacherl, Ann. Chem. 229, 95; Buchner, Ann. Chem. 284, 219; Ber. 23, 2583.

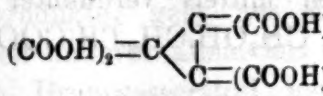
[4]) Guthzeit, Ann. Chem. 256, 194.

[5]) Schacherl, Ann. Chem. 229, 91; Buchner, Ann. Chem. 284, 223; Ber. 23, 2584; 33, 2980.

cis-1,2,3-trans-1-Trimethylentetrakarbonsäure[1]),



1,1,2,2,3,3-Trimethylenhexakarbonsäure[2]),

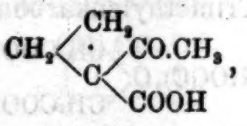


und deren Estern konnte niemals eine Überführung in Körper von nicht kohlenstoffringförmiger Konfiguration beobachtet werden; nur insofern ließen sie sich ändern, als sie Neigung zur Anhydridbildung und Kohlensäureabspaltung zeigten. In den nicht substituierten Trimethylenkarbonsäuren bedingt demnach das Vorhandensein zweier Karboxylgruppen an zwei verschiedenen Ringkohlenstoffatomen die Stabilität.

Die Betrachtungen über das Trimethylen, Methyltrimethylen, 1,2-Dimethyltrimethylen ließen erkennen, daß die Einführung von Methylgruppen die Spannung des Dreiringes erhöht; die folgenden Erörterungen werden zeigen, daß auch die oben angeführten beständigen Trimethylenkarbonsäuren beim Ersatz von Wasserstoff durch die Methyl- und Phenylgruppe eine mehr oder weniger große Fähigkeit zur Sprengung des Ringes aufweisen.

Eine Verbindung mit einem Alkyl- bezw. Phenylrest und der Karboxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom ist zur Zeit nicht bekannt.

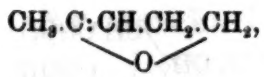
In der Acetyltrimethylenkarbonsäure[3]),



macht sich die leichtere Spaltbarkeit insofern geltend, als sich bei der Destillation neben dem Acetyltrimethylen das Anhydrid des Acetylpropylalkohols $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2OH$, das Dihydromethylfuran,

---

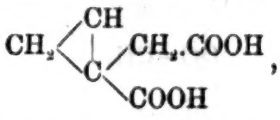
[1]) Perkin, Soc. 47, 823.
[2]) Kötz u. Stalmann, dies. Journ. [2] 68, 166.
[3]) Perkin, Soc. 47, 829; 51, 825; 59, 804.



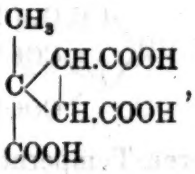
bildet, während die Monokarbonsäure und das Acetyltrimethylen dabei unverändert bleiben.

Die Spannungsverhältnisse liegen demnach ähnlich wie in der 1,1-Trimethylendikarbonsäure, es tritt nur wegen der leichteren Verdrängung von Kohlensäure anstatt des Laktons Oxydbildung ein.

Derivate der oben angeführten Polykarbonsäuren, deren der Karboxylgruppe benachbarter Wasserstoff substituiert ist, wie die Trimethylendikarbonessigsäure[1]),



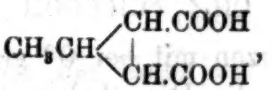
und die 1-Methyl-1,2,3-trikarbonsäure[2]),



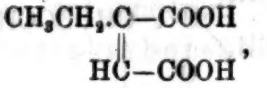
sind zu wenig untersucht, als daß ein Urteil über den Grad ihrer Beständigkeit abgegeben werden könnte.

Viel des Interessanten bieten hingegen die näher untersuchten 1,2-Dikarbonsäuren, 1,1,2-Trikarbonsäuren und 1,1,2,2-Tetrakarbonsäuren, an deren drittem Ringkohlenstoffatom sich Alkyl- bezw. Phenylreste befinden.

So liefert die 3-Methyl-1,2-dikarbonsäure[3]),



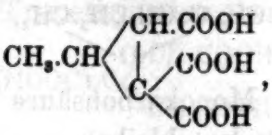
bei der Destillation die Methylcitrakonsäure,
(Äthylmaleïnsäure)



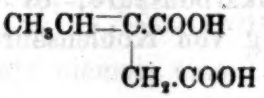
die 3-Methyl-1,2,2-Trikarbonsäure[4]),

---

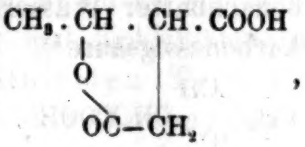
[1]) Buchner, Ber. 27, 880. [2]) Das. Ber. 27, 878.
[3]) Kötz u. Stalmann, a. a. O.
[4]) Preisweck, Ber. 36, 1087.



geht beim Erhitzen mit Wasser in die Methylcitrakonsäure,
(Äthylidenbernsteinsäure)

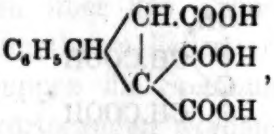


und Methylparakonsäure,

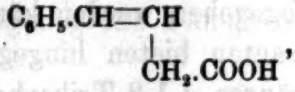


über.

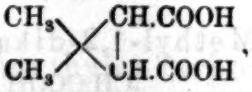
Die 3-Phenyl-1,2,2-Trikarbonsäure[1]),



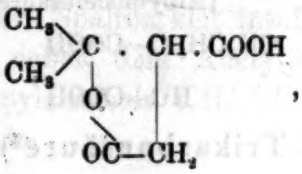
verwandelt sich bei höheren Temperaturen unter Kohlensäureabspaltung in die Phenylisokrotonsäure,



die 3,3-Dimethyl-1,2-dikarbonsäure[2]),
(Caronsäure)



lagert sich beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° in die Dimethylparakonsäure,
(Terebinsäure)

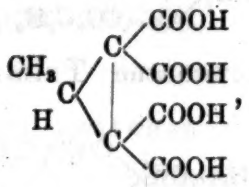


um.

---

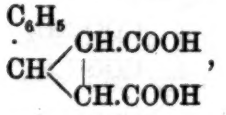
[1]) Buchner, Ber. 25, 1153.
[2]) von Baeyer, Ber. 29, 2797.

Die 3-Methyl-1,1,2,2-tetrakarbonsäure[1]),



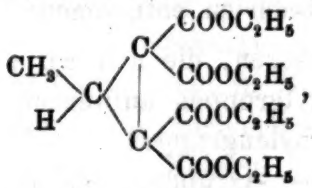
zeigt bei vorsichtigem Erhitzen den Übergang in die oben erwähnte 3-Methyl-1,2-dikarbonsäure.

Die 3-Phenyl-1,1,2,2-tetrakarbonsäure[2]) liefert unter denselben Bedingungen die cis-3-Phenyl-1,2-dikarbonsäure,

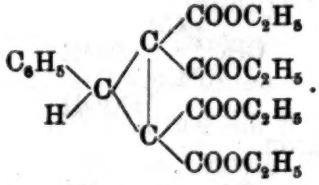


die bei weiterem Erhitzen in das entsprechende Anhydrid übergeht.

Ein interessantes Verhalten zeigten der von Stalmann[3]) und mir dargestellte 3-Methyl-1,1,2,2-tetraäthylester,



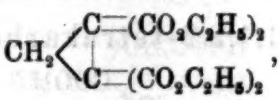
und der 3-Phenyl-1,1,2,2-tetraäthylester,



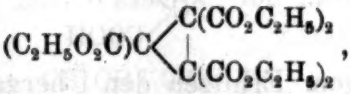
Während nämlich die Ester der bisher bekannten Trimethylenmono-, -di- und -trikarbonsäuren und von den Tetraestern der von Guthzeit[4]) und Dressel einerseits, von Stalmann[5]) und mir auf anderem Wege gewonnene Trimethylen-1,1,-2,2-tetrakarbonsäureester,

---

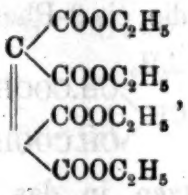
[1]) Kötz u. Stalmann, a. a. O.
[2]) Kötz u. Stalmann, ebenda.
[3]) Ebenda.
[4]) Ann. Chem. 256, 193.
[5]) A. a. O.



und der von uns gewonnene Trimethylenhexakarbonsäureester,



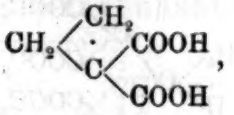
unzersetzt destillieren, werden die oben angeführten beiden Ester in Dikarbintetrakarbonsäureester,



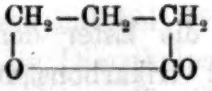
und Acetaldehyd bezw. Benzaldehyd gespalten.

Was die Art der Spaltungserscheinungen der im vorstehenden betrachteten Trimethylenkarbonsäuren anbelangt, so ist aus den Ergebnissen zu entnehmen:

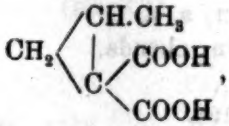
daß bei den Säuren, die nur an einem Ringkohlenstoffatom Karboxylgruppen aufweisen, die Sprengung nicht zwischen zwei Methylengruppen (—CH_2—) oder einer Methylen- und —CHR— -Gruppe, sondern bei den nichtsubstituierten Säuren, wie der 1,1-Trimethylendikarbonsäure,



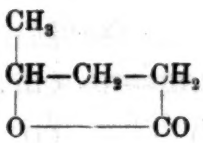
die in das Butyrolakton,



übergeht, zwischen dem Kohlenstoffatom mit den Karboxylgruppen und der Methylengruppe und bei den substituierten Säuren, wie der 2-Methyl-1,1-trimethylendikarbonsäure,



die sich in



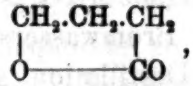
Valerolakton verwandelt, zwischen den beiden Kohlenstoffatomen mit Substituenten stattfindet, daß bei den Polykarbonsäuren mit den Säureresten an verschiedenen Ringkohlenstoffatomen die Sprengung nicht zwischen zwei Kohlenstoffatomen mit Karboxylgruppen, sondern nur zwischen einem derartigen und einem Kohlenstoffatom mit Alkyl- oder Phenylgruppen vor sich geht.

Hervorgehoben sei, daß bei 4 Karboxalkylen (—COOR) an 2 Kohlenstoffatomen sich das dritte Kohlenstoffatom von den beiden anderen loslöst.

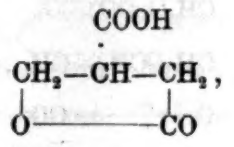
(Es sei erinnert an die Beständigkeit der 1,2,3-Trikarbonsäure des 1,1,2,2,3,3-Hexaesters und an die Spaltungserscheinungen der 1-Methyl-2,3-trikarbonsäure und des 1-Methyl-2,2,3,3-tetraesters. Die nicht substituierten 1,2-, 1,1,2-, und 1,1,2,2-Trimethylensäuren und Ester kommen wegen ihrer Beständigkeit hier nicht in Betracht.)

Bei den substituierten Polykarbonsäuren erleichtert die Anhäufung von Karboxylen im Molekül die Spaltung, da im Gegensatz zur Dikarbonsäure sich die 3-Phenyl-1,2,2-trikarbonsäure aufsprengen läßt und der 3-Methyl-1,2,2-triester unzersetzt destilliert, während der 3-Methyl-1,1,2,2-tetraester die oben erwähnte Spaltung an zwei Stellen zeigt. —

Bemerkenswert ist, daß während die R-Trimethylenkarbonsäuren mit den Karboxylen an einem Ringkohlenstoffatom (über die α-Laktonkarbonsäuren) Laktone, wie z. B. Butyrolakton,

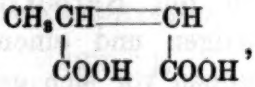


geben, bei der 3-Methyl-1,2-dikarbonsäure, 3-Methyl-1,2,2-dikarbonsäure, 3-Phenyl-1,2,2-trikarbonsäure, 3,3-Dimethyl-1,2-dikarbonsäure (Caronsäure), obwohl die Spaltung ebenfalls zwischen einem karboxyltragenden und einem karboxylfreien Ringkohlenstoffatom vor sich geht, neben den entsprechenden Homologen der Parakonsäure,

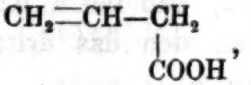


die Homologen der Itakonsäure,

der Citrakonsäure,

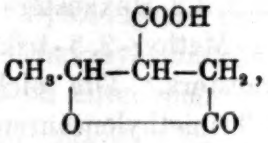


und Vinylessigsäure,

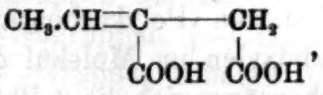


auftreten.

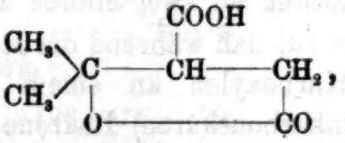
Methylparakonsäure,



und Methylitakonsäure,

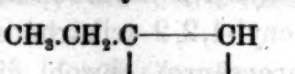


entstehen beim Erhitzen der 3-Methyl-1,2,2-trimethylentrikarbonsäure mit Wasser auf 210°, Dimethylparakonsäure oder Terebinsäure,



bildet sich aus der 3,3-Dimethyl-1,2-trimethylendikarbonsäure oder Caronsäure mittels Bromwasserstoffsäure von 100°.

Bei der trocknen Destillation giebt: 3-Methyl-1,2-trimethylendikarbonsäure Methylcitrakonsäure,



und 3-Phenyl-1,2,2-trimethylentrikarbonsäure Phenylisokrotonsäure,

$$C_6H_5CH{=}CH.CH_2.COOH.$$

Bei beiden Reaktionen ist die entsprechende Parakonsäure als Zwischenprodukt anzunehmen, da beobachtet worden ist, daß Parakonsäuren beim Erhitzen

1. über Itakonsäuren in Citrakonsäuren umgelagert werden;

2. β,γ-ungesättigte Monokarbonsäuren liefern.

Daß die ungesättigten Verbindungen primär aus den Trimethylenverbindungen entstehen, dagegen spricht, daß die Trimethylen- und Methyl-1,1-trimethylendikarbonsäure keine Vinylessigsäure, $CH_2{=}CH.CH_2.COOH$, bezw. Methylvinylessigsäure, sondern nur Laktone geben, deren Bildung aus den entsprechenden ungesättigten Säuren noch nicht beobachtet worden ist.

Gegen die Annahme, daß sich primär Itakonsäuren bezw. sekundär Citrakonsäuren bilden, spricht der Umstand, daß die letzteren beide unter den gegebenen Bedingungen nicht in β,γ-ungesättigte Säuren, sondern in ihre Anhydride übergeführt werden.

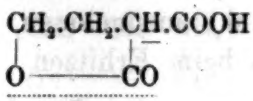
Aus den zahlreichen, im Vorstehenden erwähnten Untersuchungen über die Cyklopropangruppe ließen sich mannigfaltige Gesetzmäßigkeiten ermitteln, trotzdem daß, da das Verhalten mancher wichtiger Verbindungen nach verschiedenen Richtungen hin noch nicht geprüft worden ist, nicht immer Ergebnisse unter völlig gleichen Bedingungen zum Vergleich herangezogen werden konnten. Eine Berechtigung haben jedoch die aufgestellten Behauptungen insofern, als die Trimethylenkarbonsäuren in bezug auf das ringförmige Gebilde beim Behandeln mit Halogenwasserstoff, durch Wasser und beim Erhitzen Veränderungen erleiden, die unter demselben Gesichtspunkte zu betrachten sind. Fassen wir z. B. die Bildung der ω-Bromäthylmalonsäure,

$$\underline{Br}CH_2.CH_2.\underline{CH}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix},$$

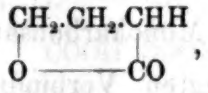
der ω-Oxäthylmalonsäure,

$$\underline{HO}-CH_2.CH_2.\underline{CH}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix},$$

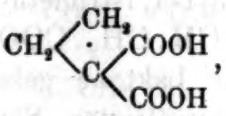
und der Butyrolaktonsäure,



bezw. des Butyrolaktons,



aus der Trimethylen-1,1-dikarbonsäure,



ins Auge, so erkennen wir, daß bei der Ringsprengung der positive Wasserstoff des Bromwasserstoffs, des Wassers und der einen Karboxylgruppe sich an das die Karboxylgruppen tragenden Kohlenstoffatom begiebt, während das negative Brom oder der Sauerstoff der —OH-Gruppe des Wassers bezw. der Karboxylgruppe an das in der 1,3-Stellung befindliche Kohlenstoffatom tritt. Es kann demnach das Verhalten einer Verbindung bei der Destillation mit dem einer anderen beim Erhitzen mit Wasser recht wohl in Parallele gestellt werden.

Zusammenfassung.

A) Die Beständigkeit des Dreiringes im Trimethylen verringert sich bei Einführung einer Alkylgruppe, vergrößert sich bei Einführung einer Karboxylgruppe.

B) Bei mehrfacher gleichartiger Substitution spielt die Verteilung eine Rolle.

I. a) Über das Verhalten symmetrischer 1,2-Dialkyl- und 1,2,3-Trialkylverbindungen u. s. w. ist nichts bekannt.

b) Im unsymmetrischen 1,1-Dimethyltrimethylen ist eine Zunahme der Unbeständigkeit festgestellt.

II. a) Die symmetrischen Polykarbonsäuren sind sehr beständige Verbindungen.

b) Von den unsymmetrischen Polykarbonsäuren zeigt nur die 1,1-Trimethylendikarbonsäure einen großen Grad von Unbeständigkeit, während sich die anderen Säuren als Derivate der einfachsten symmetrischen Trimethylensäure, der 1,2-Trimethylendikarbonsäure, sehr beständig erweisen.

C) Bei gleichzeitiger Substitution durch Alkyl- (bezw. Phenyl-)gruppen und Karboxylgruppen wird die Unbeständigkeit erhöht, soweit nicht die Bildung von Anhydriden die Sprengung ausschließt. Eine Zunahme der Unbeständigkeit mit der Zahl der Karboxylgruppen ist beobachtet worden.

Die Untersuchungen werden fortgeführt, um u. a. der Frage nach der Beständigkeit symmetrischer Alkylverbindungen und einiger Verbindungen, die an demselben Kohlenstoffatom Alkyl- und Säurereste aufweisen, näher zu treten und auf das Verhalten kondensierter Dreiringsysteme, über die nur wenige Untersuchungen vorliegen, ausgedehnt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

Zur Kenntnis der Opiumbasen;

von

O. Hesse.

Bei meiner vor mehr als 30 Jahren unternommenen Untersuchung der basischen Begleiter des Morphins im Opium[1]) wurde unter anderem auch ein Alkaloïd aufgefunden, welches die größte Ähnlichkeit mit Papaverin hatte, nur daß dasselbe die bis dahin dem Papaverin zugeschriebene schöne Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure nicht zeigte. Um Gewißheit über die Identität oder Nichtidentität desselben mit dem Papaverin zu erhalten, wurde letzteres Alkaloïd von E. Merck bezogen, und zwar das betreffende Chlorhydrat, weil aus den Angaben von G. Merck[2]), dem Entdecker des Papaverins, zu schließen war, daß sich dieses Salz besonders leicht rein darstellen lasse. Das erhaltene Präparat erwies sich denn auch den bezüglichen Angaben G. Mercks vollkommen entsprechend; das hieraus direkt erhaltene Alkaloïd hatte eine der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ entsprechende Zusammensetzung und gab, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, sofort eine intensiv blauviolett gefärbte Lösung. Gleichwohl gelang es, das Alkaloïd durch Überführung in sein saures Oxalat und wiederholte Kristallisation desselben aus heißem Wasser so darzustellen, daß es nun beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure sich weder färbte, noch eine gefärbte Lösung gab und in jeder Weise mit meinem Alkaloïd übereinstimmte. Bei der Analyse dieses gereinigten Merckschen Papaverins wurden 71,82 % C und 5,97 % H gefunden, während mein Alkaloïd 71,81 % und 71,72 % C, 6,02 % und 6,06 % H ergab, entsprechend der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$, so daß ich kein Bedenken mehr trug, mein Alkaloïd als Papaverin anzusprechen und dessen Formel in $C_{21}H_{21}NO_4$ abzuändern.

Diese Formel haben dann auch Beckett und Wright[3])

---

[1]) Ann. Chem. 153, 47. [2]) Das. 66, 125; 72, 50.

[3]) Journal of the Chemical Society, 1876, I, 653.

an dem ebenfalls mittels Oxalsäure gereinigten Alkaloïd bestätigt.

1874 prüfte ich[1]) Proben von Papaverin und Papaverinchlorhydrat, welche aus im Jahre 1872 erhaltenem türkischen Opium dargestellt worden waren, auf ihr optisches Verhalten, und fand das genannte Salz optisch inaktiv, das Alkaloïd dagegen sehr schwach links drehend. Das alsdann aus dem Alkaloïd dargestellte Chlorhydrat erwies sich ebenfalls optisch inaktiv. Leider wurde damals versäumt, das Alkaloïd aus dem Chlorhydrat wieder darzustellen und nochmals zu prüfen. Wie aus der Zeit der Darstellung dieser Probe von Papaverin ersichtlich, stand das fragliche Material nur in keiner Beziehung zu dem früher von mir untersuchten „Papaverin", nur in gleicher Art war es dargestellt; es erledigt sich damit auch die von Goldschmiedt[2]) vorgebrachte „Beweisführung", wonach das anfänglich von mir untersuchte Papaverin unrein gewesen wäre.

Ich habe übrigens das Papaverin nach dieser Methode bis zum Jahre 1886 noch sehr oft dargestellt, jedoch dasselbe in dieser Zeit nicht von neuem analysiert, da für mich die Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ für dieses Alkaloïd als sicher ermittelt galt, bis Goldschmiedt[3]) an drei Proben von Papaverin, die er von E. Merck bezog, nachwies, daß das aus diesen Proben nach meinem Verfahren gewonnene Alkaloïd auch nach $C_{20}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt sei. Somit würden aus dem „Papaverin" nach meinem Verfahren zwei Alkaloïde darstellbar sein, das eine, welches nach $C_{21}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt ist, das andere, welchem die Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ zukommt.

Goldschmiedt ist in dieser Beziehung jedoch anderer Ansicht; nach Goldschmiedt hatten sogar G. Merck und Anderson reines Papaverin unter den Händen, während ich nur unreines Material erzielte, trotzdem, daß Goldschmiedt eben erst durch Befolgung meiner Angaben zu reinem Material gelangte. Die Tatsache jedoch, daß sich das Papaverin nach G. Merck mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv blauviolett färbt und sich mit gleicher Farbe darin lösen soll, und daß auch

[1]) Ann. Chem. 176, 198.
[2]) Monatshefte f. Chemie, 9, 44. [3]) Das. 6, 667.

Anderson diese Farbenreaktion mit geringer Nuancierung an diesem Alkaloïd beobachtete, spricht doch zweifellos dafür, daß weder G. Merck, noch Anderson reines Papaverin untersuchten.

Wie erwähnt, bestätigten Beckett und Wright meinen Befund. Goldschmiedt meint nun, die Analysen I bis V von Beckett und Wright, welche sich auf das Alkaloïd aus fortschreitender Kristallisation des sauren Oxalats beziehen und 71,86 % bis herab zu 71,37 % C ergaben, lassen die gleichzeitig fortschreitende Annäherung an die richtigen Werte, das soll heißen: an $C_{20}H_{21}NO_4$, erkennen. Indes kann diese Abnahme im Kohlenstoffgehalt auch durch Zufälligkeiten bei der Analyse veranlaßt und daher nur scheinbar sein. In dieser Beziehung mag daran erinnert werden, daß Goldschmiedt in seinen beiden ersten Analysen, welche doch wohl mit reinem Material ausgeführt wurden, eine größere Differenz erzielte, als Beckett und Wright überhaupt bei ihrem Alkaloïd. Übrigens schweigt sich Goldschmiedt darüber aus, welches Alkaloïd wohl Beckett und Wright aus dem vermeintlichen unreinen Papaverin weggereinigt hätten oder wegreinigen hätten sollen. Nach meinen, in der Praxis gemachten Erfahrungen könnten nur das Narkotin und Papaveramin in Betracht kommen, allein deren Beseitigung würde auf den Kohlenstoffgehalt des fraglichen Alkaloïds nicht vermindernd, sondern erhöhend einwirken.

Das gleiche Alkaloïd, wie Beckett, Wright und ich erhielten, beobachteten später Claus und Huetlin[1]), nur ließ sich Claus[2]) durch die Mitteilung von Stransky[3]) über Alkylhalogenadditionsprodukte des Papaverins bestimmen, zu behaupten, das von Huetlin angewandte Material sei nicht rein gewesen; durch Behandlung desselben nach dem Verfahren von Goldschmiedt (d. i. nach meinem Verfahren) habe er nun reines Papaverin erhalten. Anscheinend hatte Claus das eine Mal das Alkaloïd $C_{21}H_{21}NO_4$, das andere Mal das Alkaloïd $C_{20}H_{21}NO_4$ unter den Händen, und damit erklärt es sich

[1]) Ber. 18, 1579.
[2]) Dies. Journ. [2] 38, 491.
[3]) Monatshefte f. Chemie 9, 751.

auch, daß er sich über das Wesen der Verunreinigung seines Papaverins nicht aussprach, weil eben eine solche nicht vorhanden und daher auch nicht greifbar war.

Da nun tatsächlich ein Papaverin im Sinne G. Mercks existiert, aber ebenso ein Alkaloïd, das diesem ähnlich, aber nach der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt ist, so habe ich mir, und zwar schon vor längerer Zeit (1888) erlaubt, letzteres zum Unterschied vom Papaverin Pseudopapaverin zu nennen.[1]) Im Folgenden soll Näheres darüber berichtet werden. Die bezüglichen Versuche datieren bis 1886 zurück, und diente dazu Material als Ausgang, welches in den Jahren 1880 bis 1886 dargestellt worden war.

Papaverin.

Bei fünf Proben von „Papaverin", die sämtlich mittels Oxalsäure vom Narkotin befreit waren, aber noch sehr schwach violette Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure zeigten, wurde das saure Oxalat von neuem dargestellt und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser so weit gereinigt, daß es sich nun farblos in konzentrierter Schwefelsäure löste. Wiederholt wurden dabei zweierlei Kristalle, zarte Nadeln und derbere Prismen, beobachtet; allein es ergab sich, daß diese verschiedenen Formen, durch die Konzentration der Lösung bedingt, in keinem Falle Salze von zwei verschiedenen Alkaloïden waren. In allen Fällen schmolz das Oxalat bei 195° unter heftigem Schäumen, wobei sich im wesentlichen die Oxalsäure zersetzte. Durchgehends war das Oxalat wasserfrei.

A) 0,3035 g bei 100° getrocknet gaben 0,689 g CO_2 u. 0,148 g H_2O.
B) 0,3208 g bei 100° getrocknet gaben 0,7265 g CO_2 u. 0,155 g H_2O.
C) 0,3075 g bei 100° getrocknet gaben 0,6905 g CO_2 u. 0,1475 g H_2O.
D) 0,2847 g bei 100° getrocknet gaben 0,6445 g CO_2 u. 0,1375 g H_2O.
E) 0,3085 g bei 100° getrocknet gaben 0,7045 g CO_2 u. 0,1495 g H_2O.

	Berechnet für:	
	$C_{20}H_{21}NO_4$, $C_2H_2O_4$:	$C_{21}H_{21}NO_4$, $C_2H_2O_4$:
C	61,50	62,55 %
H	5,40	5,25 „.

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie 5, 885. Die mir infolge dessen zugezogenen Bemerkungen Goldschmiedts (Monatshefte 7, 504) übergehe ich, da sie für mich gegenstandslos sind.

	Gefunden:				
	A	B	C	D	E
C	61,91	61,71	61,24	61,73	62,28 %
H	5,45	5,42	5,36	5,40	5,42 „.

Die Zusammensetzung der Proben A—D stimmt gut zu der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$, $C_2H_2O_4$, dagegen nähert sich jene der Probe E sehr der zweiten Formel. Aus diesen Proben wurde durch Fällung mit Ammoniak das Alkaloïd dargestellt und dasselbe aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Es gab dann das Alkaloïd

aus A: I. 0,2785 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,7205 g CO_2 und 0,1545 g H_2O;

aus C: II. 0,2995 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,7780 g CO_2 und 0,166 g H_2O.

aus E: III. 0,3293 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,8510 g CO_2 und 0,183 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_{20}H_{21}NO_4$:	$C_{21}H_{21}NO_4$:	I.	II.	III.
C	70,75	71,75	70,55	70,81	70,98 %
H	6,24	6,02	6,20	6,20	6,21 „.

Daraus ergiebt sich, daß auch das Alkaloïd aus der Probe E ziemlich mehr Kohlenstoff enthielt als der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ entspricht. Aus diesem Grunde diente zur weiteren Untersuchung nur das Alkaloïd aus den Proben A—D.

Aus diesem Alkaloïd wurde nun das Chlorhydrat in der Weise dargestellt, daß die alkoholische Lösung der Base mit einem Überschuß von Salzsäure versetzt wurde, worauf bald das Chlorhydrat kristallisierte. Dasselbe wurde aus Wasser umkristallisiert, wobei zur Lösung etwas Salzsäure hinzugesetzt wurde, worauf sich die Löslichkeit des Salzes in Wasser stark verminderte. Das Salz wird so wasserfrei erhalten und schmilzt bei 210°—213° unter heftigem Schäumen, indem sich unter Entwickelung von Chlormethyl Protopapaverin bildet. Goldschmiedt findet den Schmelzpunkt dieses Salzes zu 220°—221°.

Wird das Chlorhydrat in heißer wäßriger Lösung mit Jodkaliumlösung unter Zusatz von etwas Alkohol vermischt, so kristallisiert beim Erkalten das Jodhydrat des Papaverins, das nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser oder verdünnten Alkohol in monoklinen derben farblosen Kristallen anschießt, die sich aber an der Luft bald gelblich

färben. Es enthält kein Kristallwasser und schmilzt bei 196° unter Zersetzung. Goldschmiedt gibt den Schmelzpunkt dieses Salzes zu 200° an.

0,368 g bei 100° getrockneter, aus Wasser kristallisierter Substanz gaben 0,185 g AgJ.

0,458 g bei 100° getrockneter, aus Weingeist kristallisierter Substanz gaben 0,230 g AgJ.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{20}H_{21}NO_4$, HJ:	$C_{21}H_{21}NO_4$, HJ:		
J	27,21	26,53	27,15	27,15 %.

Die Zusammensetzung des Jodhydrats entspricht somit vollkommen der ersteren Formel. Goldschmiedt erhielt das Jodhydrat in zwei Formen, während ich nur eine Form beobachten konnte.

Das Rhodanhydrat, $C_{20}H_{21}NO_4$, CNSH, wurde zum Teil aus dem Chlorhydrat, zum Teil aus dem sauren Oxalat durch Wechselzersetzung mit Rhodankalium erhalten und bildete zarte farblose Nadeln, welche bei 152° schmolzen. Dieses Salz löst sich sehr leicht in kochendem Wasser, kaum dagegen in kaltem Wasser, so daß es sich ganz besonders zur Reinigung des Papaverins eignet. Da ich aber das frühere Alkaloïd $C_{21}H_{21}NO_4$ zum Teil durch Reinigung über sein Rhodanhydrat erhielt, so war von Interesse, zu untersuchen, wie sich wohl die Sache im vorliegenden Falle verhalten möchte, wenn die Kristallisation des Salzes aus Wasser fortgesetzt werde. Nach neunmaligem Umkristallisieren des Papaverinsalzes aus Wasser erschien dasselbe nun nicht mehr in zarten Nadeln, sondern in derben farblosen Prismen, welche indes ebenfalls wasserfrei waren und bei 152° schmolzen. Die Kristallisation wurde noch 6mal wiederholt, ohne eine weitere Änderung im Aussehen und in den Eigenschaften dieses Salzes zu erreichen. Aus dem Salze wurde dann mittelst Ammoniak das Alkaloïd abgeschieden und aus absolutem heißem Alkohol umkristallisiert.

0,310 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,803 g CO_2 und 0,1735 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$:	Gefunden:
C	70,75	70,64 %
H	6,24	6,26 „.

Das Alkaloïd hat also eine der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ genau entsprechende Zusammensetzung. Es schmilzt bei 146°—147°, löst sich leicht in heißem absolutem Alkohol, wenig in kaltem absolutem Alkohol, leichter dagegen in verdünntem Alkohol. Bei 15° sind zum Lösen von 1 Tl. Papaverin 86 Tle. 97prozent. Alkohol erforderlich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich absolut farblos, auch verändert sich die Lösung nicht beim mäßigen Erwärmen; erst wenn weiße Dämpfe aus der Säure auftreten, färbt sich die Lösung zunächst rosa, dann plötzlich schön purpurviolett.

Pseudopapaverin.

Von den vorliegenden Proben von „Papaverin" zeigten zwei eine der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ ziemlich gut entsprechende Zusammensetzung. Beide Proben wurden in Form des sauren Oxalates mit Rhodankalium umgesetzt und das erhältliche Rhodanhydrat so lange aus heißem Wasser umkristallisiert, bis es sich absolut farblos in konzentrierter Schwefelsäure löste. Dann wurde das Alkaloïd aus dem Salze durch Ammoniak abgeschieden und aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

A) I. 0,2945 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,772 g CO_2 und 0,173 g H_2O.

II. 0,3015 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,7925 g CO_2 und 0,160 g H_2O.

Wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert.

III. 0,2715 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,7105 g CO_2 und 0,1487 g H_2O.

B) IV. 0,2992 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,783 g CO_2 und 0,162 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:			
	$C_{20}H_{21}NO_4$:	$C_{21}H_{21}NO_4$:	I.	II.	III.	IV.
C	70,75	71,75	71,49	71,68	71,37	71,37 %
H	6,24	6,02	6,57	5,97	6,12	6,15 „.

Das Alkaloïd änderte seine Zusammensetzung nicht beim weiteren Umkristallisieren und entspricht daher befriedigend meinen früheren bezüglichen Angaben; nur möchte ich beifügen, daß es sich auch in größeren Mengen beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht im geringsten

färbt. Anscheinend löst es sich bei 15° etwas leichter in absolutem Alkohol als das vorige Alkaloïd. In Chloroform löst es sich sehr leicht und zeigt diese Lösung bei $c = 5$ keine Ablenkung des polarisierten Lichtes.

Salze des Pseudopapaverins.

Goldschmiedt führt an, daß meine früheren Bestimmungen der betreffenden Salze ungenügend für die Aufstellung der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ seien. Dies muß ich bis zu einem gewissen Grade zugeben, habe jedoch die Genugtuung, daß die bezüglichen Werte, nach den jetzt geltenden Atomgewichtszahlen berechnet, im allgemeinen besser zu der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ stimmen als zu der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$, wie sich aus der nachstehenden Zusammenstellung ergiebt:

Berechnet für			Differenzen gegen	
$C_{21}H_{21}NO_4$, HCl:	$C_{20}H_{21}NO_4$, HCl:	Gef.:	C_{21} ..	C_{20} ..
9,14	9,46	9,30	+ 0,16	— 0,16 %
$(C_{21}H_{21}NO_4)_2$, $PtCl_6H_2$:	$(C_{20}H_{21}NO_4)_2$, $PtCl_6H_2$:			
17,52	17,71	17,71 [1])	+ 0,19	— 0,19 „
$(C_{21}H_{21}NO_4)_2$, $HgCl_4H_2$:	$(C_{20}H_{21}NO_4)_2$, $HgCl_4H_2$:			
19,11	19,56	19,40 [2])	+ 0,29	— 0,16 „
13,55	13,86	13,23	— 0,32	— 0,63 „
$C_{21}H_{21}NO_4$, $C_2O_4H_2$:	$C_{20}H_{21}NO_4$, $C_2C_4H_2$:			
O_4H_2 20,40	20,97	20,37	— 0,03	— 0,57 „
$C_{21}N_{21}NO_4$, $C_7H_4O_7$:	$C_{20}H_{21}NO_4$, $C_7H_4O_7$:			
60,95	60,08	60,76	— 0,19	+ 0,68 „
4,57	4,67	4,62	+ 0,05	— 0,05 „.

Mehrere Salze des Pseudopapaverins wurden aus dem neu dargestellten Material abermals hergestellt und von neuem untersucht.

Salzsaures Pseudopapaverin wurde durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Alkaloïds mit überschüssiger

---

[1]) A. a. O. S. 78 ist ein zweites Platinsalz angeführt, welches 17,81 % Pt gab. Dasselbe blieb bei obiger Zusammenstellung unberücksichtigt, weil dasselbe nicht aus dem von mir dargestellten Alkaloïd dargestellt worden war, sondern aus dem von E. Merck bezogenen Präparat.

[2]) Goldschmiedt berechnet aus meinem Werte irrtümlich 20,85 % Hg (Monatshefte f. Chem. 6, 688).

Salzsäure erhalten. Es kristallisiert in derben monoklinen Formen, ist wasserfrei, schmilzt bei 208°—210° unter heftigem Schäumen und Bildung von Protopapaverin oder einem ähnlichen Alkaloïd.

0,377 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1415 g AgCl.
0,2565 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,6105 g CO_2 und 0,141 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_4$, HCl:	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4$, HCl:	Gefunden:
C	65,02	63,87	64,91 %
H	5,71	5,90	6,15 „
Cl	9,14	9,43	9,28 „.

Das Chloroplatinat, durch Fällen der erwärmten wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid erhalten, ist ein blaßorangefarbenes kristallinisches Pulver.

I. 0,537 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,018 g H_2O und beim Verbrennen 0,092 g Pt.

II. 0,412 g lufttrockne Substanz, von einer anderen Darstellung, gaben bei 100° 0,0145 g H_2O und beim Verbrennen 0,0705 g Pt.

III. 0,245 g lufttrockne Substanz, von einer anderen Darstellung gaben bei 100° 0,008 g H_2O und beim Verbrennen 0.0417 g Pt.

	Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_4)_2, PtCl_6H_2 + 2H_2O$:	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4)_2, PtCl_6H_2 + 2H_2O$:
Pt	16,97	17,33 %
$2H_2O$	3,13	3,26 „.

	Gefunden: I.	II.	III.
Pt	17,15	17,02	17,02 %
$2H_2O$	3,35	3,51	3,26 „.

Das saure Oxalat bildet wasserfreie, bei 196° unter Schäumen schmelzende farblose Nadeln, das Rhodanhydrat weiße wasserfreie feine Nadeln, welche gegen 150° schmelzen. Beide Salze lassen sich durch Wechselzersetzung vom Chlorhydrat mit saurem Ammoniumoxalat bezw. mit Rhodankalium in wäßriger Lösung darstellen.

Das Jodhydrat, aus dem Chlorhydrat und Jodkalium in wäßriger Lösung dargestellt, kristallisiert aus Alkohol in gelblichen wasserfreien derben Prismen, die bei 193° unter Schäumen schmelzen. Wird seine wäßrige Lösung mit Silber-

salpeterlösung vermischt, so erfolgt nur eine Opaleszenz derselben; erst wenn Salpetersäure hinzugegeben wird, scheidet sich Jodsilber ab.

I 0,313 g Substanz, aus Wasser kristallisiert, bei 100° getrocknet, gaben 0,151 g AgJ.

II. 0,4615 g Substanz, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, bei 100° getrocknet, gaben 0,227 g AgJ.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{21}H_{21}NO_4$, JH:	$C_{20}H_{21}NO_4$, JH:	I.	II.
J	26,47	27,17	26,06	26,57 %.

Wurde dieses Salz in heißem Wasser gelöst und dazu so viel Alkohol gebracht, daß sich die Lösung beim Erkalten nicht milchig trübte, so schied sich dann das Jodhydrat in kristallwasserhaltigen derben farblosen Prismen ab, die, aus der Lösung genommen, an der Luft bald gelb wurden.

I. 0,339 g lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,034 g H_2O.
II. 0,434 g lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,044 g H_2O.
III. 0,2245 g lufttrockne Substanz gaben bei 0,0228 g H_2O.
IV. 0,353 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,172 g AgJ.

	Berechnet für		
	$C_{21}H_{21}NO_4$, JH + 3 H_2O:	$C_{20}H_{21}NO_4$, JH + 3 H_2O:	
3 H_2O	10,14	10,36 %	

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
3 H_2O	10,02	10,13	10,14 %

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{21}H_{21}NO_4$, JH:	$C_{20}H_{21}NO_4$, JH:	IV.
J	26,47	27,17	26,32 %.

Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, vom Papaverin ein ähnlich zusammengesetztes Jodhydrat zu erhalten, so daß ich glaube, daß das vorliegende für das Pseudopapaverin charakteristisch sei. Selbst wenn ein analoges Papaverinjodhydrat darstellbar sein sollte, so zeigen doch die obigen Resultate, daß es in seiner prozentischen Zusammensetzung nicht mit dem vorliegenden Salze übereinstimmen kann.

Protopapaverin.

Zur Darstellung dieses Alkaloïds habe ich vor ca. 15 Jahren ein Papaverinchlorhydrat verwendet, das genau nach der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$, ClH zusammengesetzt war. Dasselbe schmolz im

Haarröhrchen bei 212°—213°, jedoch im Probierglas in Masse schon bei etwa 210°, wobei ein heftiges Schäumen stattfand. Um Aufschluß über die sich hierbei entwickelnden Gase zu erhalten, wurde das fein zerkleinerte Chlorhydrat auf dem platten Boden eines Kölbchens ausgebreitet, das mit einem getrockneten, doppelt durchbohrten Kork verschlossen war. Das Kölbchen wurde dann in einem Paraffinölbad erhitzt, während gleichzeitig durch das Kölbchen kohlensäure- und wasserfreie Luft geleitet wurde, welche die sich entwickelnden Gase einer mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer beschickten Verbrennungsröhre zuführten. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Masse noch $^1/_2$ Stunde lang bei annähernd gleicher Temperatur erhitzt.

0,4085 g Chlorhydrat gaben in solcher Weise 0,049 g CO_2 und 0,049 g H_2O.

Da sich der Rückstand im Kölbchen alsdann chlorfrei erwies, so folgt hieraus, daß aus 1 Mol. Chlorhydrat 1 Mol. Chlormethyl und 1 Mol. Wasser ausgetreten sind,

	berechnet:	gefunden:
C	3,22	3,27 %
H	1,33	1,33 „

und daß somit die Zersetzung dieses Salzes in der Weise stattfand:

$$C_{20}H_{21}NO_4, ClH = CH_3Cl + H_2O + C_{19}H_{17}NO_3.$$

Letztere Substanz habe ich *Apoprotopapaverin*[1]) genannt; dasselbe löst sich leicht in Alkohol und bleibt beim Verdunsten desselben als brauner amorpher Rückstand zurück, leicht löslich in Essigsäure und daraus durch Ammoniak in dunkelbraunen Flocken fällbar. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht.

Wird das Papaverinchlorhydrat so lange auf seine Schmelztemperatur erhitzt, bis die dunkelrotbraune Schmelze kaum noch schäumt, so besteht dann die Masse im wesentlichen aus Protopapaverin, das beim Erwärmen der wieder erkalteten und dabei fest gewordenen Masse als gelbes kristallinisches Pulver sich daraus abscheidet. Durch wiederholtes Aufkochen

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie 4, 1131.

mit Alkohol wird es von seinem färbenden Begleiter befreit und kann nun durch einmaliges Umkristallisieren aus kochendem Alkohol vollends rein erhalten werden. Indes sind zum Umkristallisieren des Alkaloïds wegen seiner geringen Löslichkeit relativ große Mengen Alkohol erforderlich. Sehr leicht löst es sich dagegen in kochendem Alkohol, wenn demselben Phenylhydrazin zugesetzt wird. Auch läßt sich das Alkaloïd sehr gut in der Weise reinigen, daß das Chlorhydrat desselben in verdünntem heißen Alkohol gelöst und dazu eine wäßrige konzentrierte Lösung von Soda in kleinem Überschuß gebracht wird.

Das so erhaltene Protopapaverin ist stets wasserfrei und verliert daher lufttrocken bei 120° nichts von seinem Gewicht.

I. 0,237 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,605 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.

II. 0,2465 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,629 g CO_2 und 0,126 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_4$:	Gefunden: I.	II.
C	70,11	69,62	69,59 %
H	5,88	5,83	5,72 „.

Die Bildung des Protopapaverins erfolgt nach der Gleichung

$$C_{20}H_{21}NO_4, HCl = C_{19}H_{19}NO_4 + CH_3Cl;$$

sie ist deshalb bemerkenswert, als sie gewissermaßen einzig in ihrer Art dasteht; allerdings verliert das Pseudopapaverinchlorhydrat beim Schmelzen ebenfalls Chlorid, das aber wohl Vinylchlorid ist.

Das Protopapaverin bildet blaßgelbe Blättchen, welche sich gegen 240° zu färben beginnen und dann gegen 260° zu einer schwarzen Masse schmelzen. Es löst sich sehr wenig in Alkohol, nicht in Äther und Benzol oder Chloroform und gibt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine tief dunkelbraunrote Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos; wird aber diese Lösung erwärmt, so färbt sie sich schön purpurviolett.

Folgende Salze des Protopapaverins wurden dargestellt und zum Teil untersucht.

Das Chlorhydrat kristallisiert aus Wasser teils in blaß-

gelben monoklinoëdrischen derben Prismen, teils in monoklinoëdrischen Doppelpyramiden und schmilzt bei mäßiger Temperatur. Das geschmolzene Salz läßt sich sehr schwer entwässern. Wasserfrei schmilzt es bei 200°.

0,287 g Substanz, erst im Exsikkator, dann bei 100° getrocknet, gaben 0,0575 g H_2O und 0,0882 g AgCl.

0,340 g (Doppelpyramiden) gaben, anfänglich bei etwa 50°, dann bei 100° erhitzt, 0,068 g H_2O.

0,556 g desgleichen gaben im Exsikkator 0,102 g H_2O ab, dann bei 100° noch 0,012 g H_2O, zusammen 0,114 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_4$, $ClH + 5H_2O$:	Gefunden:		
$5H_2O$	19,93	20,03	20,00	20,50 %
Cl	7,66	7,59	—	— „.

Das Chloroplatinat wurde durch Vermischen der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinlösung als ein dunkelgelber flockiger Niederschlag erhalten, welcher sich aber bald in ein orangefarbenes kristallinisches Pulver umsetzte.

0,388 g luftrockne Substanz gaben bei 100° 0,029 g H_2O ab und dann beim Verbrennen 0,067 g Pt.

	Berechnet für $(C_{19}H_{19}NO_4)_2$, $PtCl_6H_2 + 5H_2O$:	Gefunden:
Pt	16,94	17,26 %
$5H_2O$	7,81	7,47 „.

Bromwasserstoffsaures Protopapaverin, durch Auflösen der Base in verdünnter Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet blaßgelbe oktaëdrische Kristalle.

0.275 g Substanz gaben bei 100° 0,0505 g H_2O und dann 0,1008 g AgBr.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_4$, $HBr + 5H_2O$:	Gefunden:
Br	16,14	15,59 %
$5H_2O$	18,19	18,36 „.

Jodwasserstoffsaures Protopapaverin, durch Wechselzersetzung des Chlorhydrats mit Jodkalium erhalten, kristallisiert in bräunlichgelben derben Prismen, die, aus der Lösung gebracht, sofort mattglänzend werden. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser.

0,208 g gaben, erst bei 50°, dann bei 110° getrocknet, wobei jedoch das Salz geschmolzen war, 0,020 g H_2O und dann 0,0955 g AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_4$, $HJ + 3H_2O$:	Gefunden:
J	25,03	25,00 %
$3H_2O$	10,65	9,61 „.

Das salpetersaure Protopapaverin schießt in gelben kleinen körnigen Kristallen an, die sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser lösen.

Das saure oxalsaure Protopapaverin wird durch Auflösen der Base in einem kleinen Überschuß von Oxalsäure, in Wasser gelöst, erhalten und kristallisiert in gelben oktaëdrischen oder kurzen prismatischen Kristallen, ziemlich leicht löslich in kochendem, wenig löslich in kaltem Wasser. Es verliert sein Kristallwasser fast vollständig im Exsikkator, den Rest bei 100°, schmilzt dann gegen 138° und schäumt gegen 150°.

0,0748 g lufttrockne Substanz, erst im Exsikkator, dann bei 100° getrocknet, gaben 0,0131 g H_2O.

0,1885 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,424 g CO_2 und 0,0875 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_4$, $C_2O_4H_2 + 5H_2O$:	Gefunden:
$5H_2O$	17,80	17,52 %
	$C_{17}H_{19}NO_4$, $C_2O_4H_2$:	
C	60,69	61,34 „
H	5,09	5,19 „.

In erwärmter verdünnter Kalilauge löst sich das Protopapaverin leicht auf, und dann scheiden sich beim Erkalten dieser Lösung weiße Schuppen einer Kaliumverbindung ab. Wird das Protopapaverin mit Kalilauge übergossen, so verwandelt es sich sogleich in eine weiße kristallinische Masse. Von Wichtigkeit war nun, zu versuchen, ob sich aus dem Protopapaverinkalium mittels Jodmethyl Papaverin regenerieren lasse. Allein diese Versuche, die in mannigfacher Art variiert wurden, hatten durchgehends nicht den gewünschten Erfolg. Zumeist schied sich unverändertes Protopapaverin ab, ein anderer Teil des so entstandenen Alkaloïds reagierte dann mit Jodmethyl, damit Protopapaverinmethyljodid bildend, das leicht mittels Alkohol von dem unveränderten Protopapaverin getrennt werden konnte.[1])

[1]) Inzwischen ist von Pictet und Kramers (Chem. Centralbl. 1903, I, 844) Mitteilung über das Protopapaverinmethyljodid (Trimethylpapa-

Papaveramin.

Mit diesem Namen bezeichnete ich vor längerer Zeit[1]) das Alkaloïd, welches die Ursache der blauvioletten Färbung des früheren Papaverins war. Zur Darstellung dieses Alkaloïds ging ich anfänglich von dem sauren Oxalat des „Papaverins" aus, indem dasselbe aus Alkohol kristallisiert wurde, wobei die die Schwefelsäure färbende Substanz im wesentlichen gelöst blieb. Obgleich das „Papaverinoxalat" so schwer in Alkohol löslich ist, daß dessen Lösung nach 24 Stunden bei etwa 10° kaum noch saure Reaktion zeigt, so enthielt gleichwohl der Rückstand, welcher bei der Verdunstung der alkoholischen Mutterlauge erhalten wurde, wie sich später herausstellte, noch relativ erhebliche Mengen von „Papaverin" (also Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, bezw. Pseudopapaverin), wodurch die dafür damals gegebene Formel $C_{21}H_{21}NO_5$ hinfällig wurde. Es genügte schon, das betreffende Chlorhydrat mit Rhodankalium in wäßriger Lösung zu vermischen, um sich davon zu überzeugen, daß noch Papaverin, bezw. Pseudopapaverin zugegen sei.

Die Reindarstellung des färbenden Alkaloïds erfolgte nun in der Art, daß das Oxalat bezw. Chlorhydrat des „Papaverins" mit Rhodankalium in der Wärme in verdünnt wäßriger Lösung umgesetzt wurde. Die Lösung blieb dann 24 Stunden lang bei 5°—10° stehen, wobei die Ausscheidung des Rhodanhydrats so vollständig erfolgte, daß Ammoniak in der Mutterlauge kaum noch eine Trübung verursachte. Die mit überschüssigem Ammoniak versetzte Mutterlauge wurde nun mit Benzol ausgeschüttelt, und dieses mit wenig verdünnter Salzsäure behandelt, aus welcher die Alkaloïde wieder nach dem Zufügen von Ammoniak an Äther übergeführt wurden.

Mehrere der so gewonnenen Alkaloïdmengen wurden dann vereinigt und in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak diese Lösung übersättigt und mit der zur Lösung des Alkaloïds erforderlichen Menge Äther ausgeschüttelt. Letztere Lösung wurde

---

verolinmethyljodid) gemacht worden, infolgedessen ich meine bezügliche Untersuchung eingestellt habe.

[1]) Neues Handwörterbuch der Chemie 4, 1129 (1888).

48 Stunden lang bei einer Temperatur von 5°—10° stehen gelassen, wobei sich eine reichliche Kristallisation bildete, die aber aus Papaverin bezw. Pseudopapaverin bestand und beseitigt wurde. Die nunmehrige ätherische Lösung wurde verdunstet und der gebliebene Rückstand mit $^1/_3$ seines Gewichts an Oxalsäure und etwas Wasser bis zum Lösen erhitzt, wobei aus der erkalteten Lösung noch eine kleine Menge der sauren Oxalate der genannten Basen zur Abscheidung kam. Die hiervon abgesaugte Lösung wurde abermals mit Ammoniak übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, der nun bei seinem Verdunsten dreierlei Formen abschied, nämlich vereinzelte derbe Prismen, dünne konzentrisch gruppierte Prismen und weiße Kristallwarzen, sämtlich von gleichem Schmelzpunkt und gleichem Verhalten. Durch Umkristallisieren dieser drei Formen zusammen aus einem Ligroïnäthergemisch wurden jetzt nur einerlei Form, kleine farblose Nadeln, erhalten, welche wasserfrei waren.

0,126 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3015 g CO_2 und 0,0755 g H_2O.

Hieraus leite ich für das Papaveramin die Formel $C_{21}H_{25}NO_6$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,07	65,26 %
H	6,51	6,70 „.

Das Papaveramin kristallisiert aus Alkohol oder Äther, worin es sich ziemlich leicht löst, in farblosen, dünnen, bei 128°—129° schmelzenden Prismen, löst sich sehr leicht in Chloroform, kaum in Wasser, nicht in Natronlauge, dagegen etwas in Ammoniak. Aus seiner konzentrierten Auflösung in Säuren wird es durch Ammoniak harzig niedergeschlagen, in verdünnterer Lösung entsteht dagegen zunächst milchige Trübung und später Abscheidung der Base in kleinen Nadeln. Mit konzentrierter Schwefelsäure liefert es sofort eine intensiv gefärbte blauviolette Lösung, deren Farbe sich auch beim Erwärmen nicht verändert. In Essigsäure löst es sich ziemlich schwer; es vermag die Säuren nicht zu neutralisieren.

Mit Salzsäure bildet das Papaveramin ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, das beim Verdunsten seiner Lösung nur als Sirup zurückbleibt, der aber sofort Kristalle, konzentrisch gruppierte derbe Prismen bildet, wenn absoluter Alkohol dazu

gebracht wird. Die Kristalle verschwinden aber wieder, wenn der Alkohol verdunstet. Auch ein kleiner Zusatz von Salzsäure bewirkt in der sirupösen Lösung die Bildung von Kristallen.

Das Chlorhydrat gibt in wäßriger Lösung mit Platinchlorid einen blaßgelben flockigen Niederschlag des Chloroplatinats, das sich schwer in kaltem Wasser löst und nach $(C_{21}H_{25}NO_6)_2$, $PtCl_6H_2 + 3H_2O$ zusammengesetzt ist.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	15,75	15,75 %
$3H_2O$	4,36	3,98 „ .

Ich muß mich leider auf diese wenigen Angaben beschränken, da mir ein Unfall fast die ganze Menge dieses Alkaloïds raubte und die Darstellung von neuem Material bisher unmöglich war. Da mir aber auch die Darstellung solchen Materials, wie auch das des „Papaverins“ in absehbarer Zeit nicht möglich sein wird, so glaubte ich, diese Mitteilung nicht länger zurückhalten zu sollen, um so mehr als Pictet und Kramers[1]) über einen Gegenstand dieser Untersuchung, nämlich über Protopapaverin, Mitteilung machten, trotzdem daß ich mir die betreffende Untersuchung schriftlich Pictet gegenüber vor mehr als Jahresfrist vorbehielt. Seit jener Korrespondenz beschränkte sich übrigens meine Untersuchung des Protopapaverins nur auf die Überführung desselben in Papaverin, die, wie oben ersichtlich, ohne Erfolg war. Pictet und Kramers bezeichnen diese Base als Trimethylpapaverolin; dieselben führten diese Base in Isolaudanin über und meinen, deshalb kein Laudanin erhalten zu haben, weil das ausgelöste Hydroxyl sich an einer anderen Stelle als wie im Laudanin befinde. Wenn dem so wäre, so sollte doch wenigstens das Papaverin aus dem Protopapaverin oder Trimethylpapaverolin zu rekonstruieren sein, was jedoch nicht gelang und was mir dafür zu sprechen scheint, daß beim Übergang des Papaverins in Protopapaverin gleichzeitig eine tiefere Änderung im Molekül des Papaverins statthat, die also mit der Abgabe von Chlormethyl noch nicht ihren Abschluß fand.

Sehr bedauere ich ferner, daß ich mich über Pseudo-

[1]) Chem. Centralbl. 1903, I, 843 aus Arch. Sciences phys. nat. Genève [4] 15, 181. Letzteres Journal konnte ich leider nicht zur Einsicht erhalten.

papaverin wegen Mangels an Material auf das oben Mitgeteilte beschränken muß. Soweit mir ein Urteil zusteht, fällt die Zeit, zu welcher das Opium ganz besonders ein „Papaverin von der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$“ lieferte, hauptsächlich gegen Ende der 60er und Anfang der 70er Jahre. Später trat, wie aus dem obigen ersichtlich, wieder das Alkaloïd $C_{20}H_{21}NO_4$ auf; es ist daher wohl auch zu gewärtigen, daß die Zeiten wiederkommen werden, in welchen sich die Zusammensetzung des „Papaverins“ mehr der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ nähert oder vielleicht ganz damit übereinkommt. Auf welche Ursache diese Erscheinung zurückzuführen ist, vermag ich nicht zu sagen.

Übrigens ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß dieses zweite Alkaloïd, das Pseudopapaverin, schon öfters vorlag, nur daß es eben nicht erkannt wurde. Ich will nur daran erinnern, daß ein Gemenge von 80% Papaverin und 20% Pseudopapaverin einen nur um 0,21% höheren Kohlenstoffgehalt zeigt als das Papaverin. Dazu kommt freilich noch, daß früher das „Papaverin“ noch Papaveramin enthielt, und so erklärt sich wohl auch zur Genüge, daß G. Merck für das Papaverin die von Goldschmiedt bestätigte Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ fand, indem im Kohlenstoffgehalt das Plus, bedingt durch einen Gehalt an Pseudopapaverin, durch das Minus, bedingt durch den Gehalt an Papaveramin, wieder aufgehoben wurde. Allerdings wissen wir nur aus den Angaben von Merck, daß sein Papaverin Papaveramin enthielt, denn nur dieses Alkaloïd kommt bei der fraglichen Farbenreaktion, die jenes Papaverin mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte, für uns in Betracht. Indes entsprach das von E. Merck bezogene und oben erwähnte Papaverin durchaus diesen Ausführungen.

Feuerbach bei Stuttgart, 6. Mai 1903.

Bemerkung zu meiner Veröffentlichung „Über die Einwirkung von Alkali und Alkoholen auf o-Chlornitrobenzol“;[1])

von

K. Brand.

Herr Prof. Lobry de Bruyn hatte die Liebenswürdigkeit mich darauf aufmerksam zu machen, daß er schon früher[2]) verdünnte Natriummethylat- und Äthylatlösung auf o-Chlornitrobenzol einwirken ließ und hierbei o-Nitroanisol- bezw. o-Nitrophenetol erhielt. Im Gegensatz zu Heumann[3]) beobachtete er kein o-Chloranilin, wenn er Natriumäthylat in verdünntem Zustande auf o-Chlornitrobenzol einwirken ließ.

Ich habe auf S. 155 und S. 160 zwei ähnliche Versuche beschrieben, die unternommen wurden, um zu zeigen, daß verdünnte wäßrig-alkoholische Kalilauge nicht bezw. nur sehr wenig reduzierend auf o-Chlornitrobenzol einwirkt. Bei Verwendung von Methylalkohol erhielt ich wie Lobry de Bruyn o-Nitroanisol und bei Anwendung von Äthylalkohol o-Nitrophenetol und geringe Mengen o-Chloranilin. Diese — allerdings geringe — Verschiedenheit in den Resultaten von Lobry de Bruyn und mir, beruht, wie aus dem Briefwechsel zwischen ihm und mir hervorgeht, darauf, daß Herr Lobry de Bruyn nur mit sehr geringen Mengen o-Chlornitrobenzol arbeiten konnte, da dasselbe damals sehr schwer zugänglich war. Er konnte deshalb das sich in verdünnter alkoholisch-alkalischer Lösung nur spärlich bildende o-Chloranilin nicht finden.

Übrigens bezweifelt Lobry de Bruyn die Angaben von Heumann[4]) gar nicht, da letzterer in konzentrierter alkoholisch-alkalischer Lösung arbeitete. Ich kann die Angaben Heumanns[4]) nur nochmals auf Grund neuer Versuche bestätigen, denn ich erhielt mit konzentrierter Natriumäthylatlösung fast nur o-Chloranilin, also die weitgehendste Reduktionswirkung des Natriumäthylats.

Leider konnte mir die Arbeit von Lobry de Bruyn nicht bekannt sein, da sie weder im Beilstein noch in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen zitiert war. Herrn Prof. Lobry de Bruyn danke ich auch an dieser Stelle nochmals, daß er mich in die Lage versetzt hat, die durch dieses Übersehen in meinen Literaturangaben vorhandene Lücke auszufüllen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 67, 145 ff.
[2]) Rec. trav. chim. 9, 197—207; Ref. d. Ber. 24, 79 (1891).
[3]) Ber. 5, 912 (1872). [4]) A. a. O.

Gießen. Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die bei Synthesen fermentartig wirkenden Verbindungen des Aluminiumchlorids;

von

G. Gustavson.

Erste Abhandlung.[1])

Es existieren zwei Typen von Kohlenwasserstoffverbindungen des Aluminiumchlorids und -bromids, und diese Typen werden schon in meiner 1883 publizierten Arbeit über das Verhalten der Haloïdsalze des Aluminiums zu organischen Verbindungen erwähnt.[2]) Der eine Typus umfaßt die Verbindungen $Al_2Cl_6 6C_7H_8$, $Al_2Br_6 6C_7H_8$, $Al_2Br_6 6C_6H_6$ und ähnliche. Verbindungen dieses Typus weisen keine Additionsfähigkeit auf, da sie schon das Material enthalten, welches bei der Einwirkung von Alkylchloriden u. dergl. Verwandlungen eingehen. Sie dissoziieren jedoch leicht, und in ihnen kann sehr leicht ein Kohlenwasserstoff durch einen anderen ersetzt werden, z. B. Benzol durch Toluol. Zum anderen Typus gehören Verbindungen, die ich Kohlenwasserstoffchloraluminium und Kohlenwasserstoffbromaluminium genannt habe[3]) und deren Zusammensetzung sich mehr oder weniger den Formeln $Al_2Cl_6C_8H_{16}$ und $Al_2Br_6C_8H_{16}$ nähert. Der kohlenwasserstoffhaltige Teil wird nicht durch andere Kohlenwasserstoffe verdrängt. Die vielen Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, haben stets zu einem negativen Resultat geführt. Sie neigen nicht zur Dissoziation; Veränderungen ihres kohlenwasserstoffhaltigen Teiles vollziehen sich nur in einer Richtung, und zwar durch Substitution ihres Wasserstoffes durch Alkoholradikale. Dafür ist ihre Additionsfähigkeit stark entwickelt. Sie reagieren mit Äther, Aceton, Schwefelsäureanhydrid, aber besonders bemerkenswert ist ihre Fähigkeit, sich mit aromatischen Kohlen-

[1]) Der Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg vorgelegt den 7./20. Mai 1903.

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 15 u. 16.

[3]) Dies. Journ. [2] 34, 161.

wasserstoffen zu verbinden, wobei sie sich nicht im Überschuß des letzteren lösen. Schon im Jahre 1883 habe ich die Verbindung $Al_2Br_6C_8H_{16}6C_6H_6$ beschrieben, doch hatte ich damals die Frage nicht näher untersucht. Gegenwärtig habe ich jedoch die Verbindungen dieser Substanzen mit vielen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen dargestellt. Sie gehören zu den Verbindungen des ersten Typus, dissoziieren leicht und setzen die in ihnen enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe gegen andere um; außerdem gehen diese Verbindungen die Reaktion von Friedel und Crafts ein: Äthylchlorid z. B. substituiert bei Einwirkung auf die Verbindung $Al_2Cl_6C_8H_{16}6C_6H_6$ den Wasserstoff des Benzols durch Äthyl, wobei Chlorwasserstoff ausgeschieden wird. Das Kohlenwasserstoffchlor- und -bromaluminium treten hier folglich als Erreger der Reaktion auf, und da diese Verbindungen bei Einwirkung von Alkylchloriden und -bromiden auf Aluminiumchlorid und -bromid entstehen, so kam ich auf die Vermutung, ob nicht diese und ihnen ähnliche Verbindungen bei der Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Aluminiumchlorid und -bromid entstehen und hierbei eine Hauptrolle spielen. Es erwies sich, daß es wirklich bei dergleichen Synthesen möglich ist, die fermentartigen Verbindungen zu isolieren, und zwar durch zweierlei Verfahren, ein allgemeines und ein spezielles. Das allgemeine Verfahren, dessen Entdeckung mir überhaupt die gegenwärtige Untersuchung erlaubte, besteht im Schütteln der unmittelbaren Produkte der Reaktion von Friedel und Crafts mit den leichten, keine aromatischen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Fraktionen des Petroläthers. Hierbei bleiben die fermentartigen Verbindungen unberührt, die mit ihnen verbundenen aromatischen Kohlenwasserstoffe jedoch werden von dem Petroläther aufgenommen und können durch wiederholtes Schütteln mit neuen Portionen Äther und Abgießen derselben entfernt werden. Es geschieht dasselbe, wie mit der Verbindung $Al_2Cl_6C_8H_{16}6C_6H_6$, welche sich bei solcher Behandlung in Benzol, das sich im Petroläther löst, und in die restierende Verbindung $Al_2Cl_6C_8H_{16}$ zersetzt. Ich erkläre diesen Prozeß durch Dissoziation der Verbindung in einem Medium, in welchem eines der Dissoziationsprodukte äußerst leicht löslich ist. Das andere Verfahren — das spezielle — besteht in der Zersetzung

der unmittelbaren Reaktionsprodukte durch Destillation unter vermindertem Druck; anfangs destillieren die Kohlenwasserstoffe über, die fermentartige Verbindung bleibt zurück und kann in manchen Fällen dann auch selbst destilliert werden. Dieses Verfahren ist nicht immer anwendbar, weil die Siedepunkte der fermentartigen Verbindung und der Kohlenwasserstoffe gleich sein können, oder die Kohlenwasserstoffe können bei einer Temperatur sieden, bei der eine Zersetzung des Ferments stattfindet. Die fermentartigen Verbindungen, welche nach diesen Verfahren aus den Produkten der Reaktion von Friedel und Crafts gewonnen wurden und deren Beschreibung weiter unten folgt, wiesen eine so große Ähnlichkeit mit dem Kohlenwasserstoffchlor- und -bromaluminium auf, daß sie mich zuerst die Gleichheit ihrer Zusammensetzung vermuten ließen. Eine genauere Untersuchung jedoch zeigte, daß bei der Zersetzung durch Wasser aromatische Kohlenwasserstoffe frei werden.

Bei der Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe nach Friedel und Crafts bildet sich stets eine schwere, mehr oder weniger gefärbte untere Schicht, welche sich nicht mit der oberen kohlenwasserstoffhaltigen Schicht vermischt. Die von mir vermuteten, dem Kohlenwasserstoffchloraluminium analogen fermentartigen Verbindungen mußten sich in dieser Schicht befinden; in der Trennung der in dieser Schicht enthaltenen Verbindungen, natürlich nicht durch Wasser, bestand meine nächste Aufgabe. Zur vorläufigen Untersuchung wählte ich eine der einfachsten und typischsten Reaktionen von Friedel und Crafts, — die Einwirkung von Äthylchlorid auf Benzol in Anwesenheit von Aluminiumchlorid.

Wenn man die Reaktion so führt, daß man das Äthylchlorid allmählich zu dem Benzol, unter welchem sich das Aluminiumchlorid befindet, hinzusetzt und die Substanzen ungefähr in dem Verhältnis nimmt, daß auf 3 Mol. Benzol 2 Mol. Äthylchlorid kommen, so enthält die untere Schicht fast das ganze Reaktionsprodukt. Nachdem die untere Schicht vom Überschuß des Aluminiumchlorids, der nach der Reaktion zurückbleiben muß, abgegossen war, wurde sie aus dem Wasserbade destilliert; eine bedeutende Menge Benzol ging über.

Die Destillation wurde darauf unter vermindertem Druck fortgesetzt, und zwar bei annähernd 15 mm, wobei aus der unteren Schicht noch weiter Kohlenwasserstoffe überdestillierten bis ca. 130°, bei welcher Temperatur an den Wänden des Kolbens und an dem Thermometer sich gelbe ölige Tropfen zu zeigen begannen. Die abdestillierten Kohlenwasserstoffe erwiesen sich bei der Fraktionierung als Benzol, Äthylbenzol und Diäthylbenzol (in sehr geringer Menge). Der Rückstand nach dem Abdestillieren der Kohlenwasserstoffe, der, wie wir weiter sehen werden, selbst destilliert werden kann, war eine dunkel gefärbte Flüssigkeit. Dieser Rückstand erwies sich in seiner Hauptmasse als eine Verbindung des Triäthylbenzols mit Aluminiumchlorid: $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$. In ihr wurden 49,13 % Cl gefunden, während die angeführte Formel 49,65 % Cl erfordert. Wenn man diesen Rückstand durch Wasser zersetzt und die ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe destilliert, so gehen wohl die ersten Tropfen bei 180° und die letzten bei 220° über, nach zweimaliger Destillation jedoch verengern sich die Grenzen, in denen die Siedepunkte liegen, bedeutend, und fast alles destilliert bei 212°—215° über.

Die Analyse von 0,1259 g Subst. ergab 0,4098 % CO_2 u. 0,1213 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5)_3$:	Gefunden:
C	88,88	88,77 %
H	11,12	10,86 „

Die Behandlung des gewonnenen Kohlenwasserstoffes nach Klages[1]) mit rauchender Schwefelsäure und darauf mit Phosphorsäure zeigte, daß er hauptsächlich aus symmetrischem Triäthylbenzol besteht, da man nach Einwirkung der Phosphorsäure auf die Sulfoverbindungen gegen 75 % der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe zurückgewinnt.

Bei Einwirkung von Brom, dem ein wenig Jod zugesetzt war, wurden aus 0,695 g Kohlenwasserstoff 1,7 g Bromid erhalten; auf $C_6Br_3(C_2H_5)_3$ berechnet, müßte man 1,711 g Bromid erhalten. Das geschmolzene Bromid kristallisierte in großen, schrägen Prismen und schmolz bei 100°—101°; nach mehrmaliger Kristallisation aus Alkohol bei 103,5°—104°. Der Schmelzpunkt des symmetrischen Tribromtriäthylbenzols liegt

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 394.

nach Gattermann, Fritz und Beck[1]) bei 105°—106°, d. h. etwas höher, als der von mir gefundene; doch muß man bemerken, daß ihnen zur Untersuchung ein Triäthylbenzol diente, dessen Siedepunkt in weiteren Grenzen lag, und zwar zwischen 200°—215°.

Es wurde schon früher erwähnt, daß die Verbindung unter vermindertem Druck destilliert werden kann; die Destillation vollzieht sich jedoch nicht ohne Zersetzung und das Destillat enthält immer — außer dem Hauptprodukt — Kohlenwasserstoffe (Diäthylbenzol und Triäthylbenzol) und Aluminiumchlorid. Darum kann auch der Siedepunkt der Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ nicht genau festgestellt werden: er liegt bei 135°—140° bei 15 mm. Man muß übrigens bemerken, daß hierbei noch eine andere Ursache mitwirkt, und zwar ein beständiger Gehalt des Hauptproduktes, d. h. der Verbindung des symm. Triäthylbenzols mit dem Aluminiumchlorid an der Verbindung des asymmetrischen Triäthylbenzols mit dem letzteren. Bei Verminderung des Druckes bis auf 9 mm verringert sich die Zersetzung stark, trotzdem destilliert das Produkt der Zusammensetzung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ in recht weiten Temperaturgrenzen, und zwar zwischen 132°—138°, und die letzten Fraktionen zeigen, durch Wasser zersetzt, die Anwesenheit von asymmetrischem Triäthylbenzol in dem gewonnenen Kohlenwasserstoff. Das Hauptprodukt vollständig von dem ihn begleitenden Isomeren mittels Destillation zu befreien, ist mir bis jetzt, infolge ihrer nahe bei einander liegenden Siedepunkte (3°—4°), nicht gelungen. Doch konnte dieser Umstand schwerlich in irgend einer Richtung die weiter unten angeführten Resultate der Untersuchung beeinflussen. Was die Entfernung der Kohlenwasserstoffe aus dem Destillat anbelangt, so bietet sie keine besonderen Schwierigkeiten und wird durch Schütteln derselben mit den leichten, keine aromatischen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Fraktionen von Petroläther erzielt. Auf diese Weise wird z. B. die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3 C_6H_3(C_2H_5)_3$, welche sich im Destillat bilden kann, zersetzt, indem $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ zurückbleibt. Viel schwerer jedoch ist die Aufgabe, aus dem Destillat das Aluminiumchlorid zu

[1]) Ber. 32, 1122.

entfernen, weil es sich nicht nur im festen Zustande absetzt[1]), sondern auch zum Teil in $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ gelöst bleibt. Zahlreiche Chlorbestimmungen und Verbrennungsanalysen ergaben Resultate, welche eher auf die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_4(C_2H_5)_2$ als auf $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ hindeuten, aber andererseits wurde bei Zersetzung der Verbindung durch Wasser stets als Hauptprodukt Triäthylbenzol vom Siedepunkt 213° erhalten. Da es kein geeignetes Lösungsmittel für Aluminiumchlorid gibt, so erschien die Ausscheidung desselben aus der Lösung in $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ als undurchführbare Aufgabe. Erst als ich an diese Schwierigkeit von einer anderen Seite herantrat, gelang es dieselbe zu überwinden. Bei der Untersuchung der Bedingungen, unter denen sich die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ bildet, habe ich gefunden, daß sie sich sehr rasch, man kann sogar sagen momentan bildet, sobald Aluminiumchlorid mit Benzol und Äthylchlorid im Verhältnis von einem Molekül zu drei, oder in einem diesem nahen Verhältnis in Berührung kommt. Andererseits reagiert Äthylchlorid auf die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_3)_3$ nur langsam. Auf diese Weise entstand die Möglichkeit, die Entfernung des Aluminiumchlorids zu umgehen und dasselbe in die Verbindung zu verwandeln, in deren Lösung es enthalten war. Hierzu schüttelt man das Aluminiumchlorid enthaltende Destillat mit der annähernd berechneten Menge einer Mischung von Benzol und Äthylchlorid. Es erfolgt eine heftige Reaktion mit Aufschäumen. Sofort danach schüttelt man das Produkt einigemal mit Petroläther, welcher das Benzol, das Äthylchlorid und diejenigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche mit $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ verbunden sein konnten, extrahiert. Zur endgültigen Entfernung des Petroläthers, der sich ein wenig in der Verbindung löst, läßt man durch die letztere einen Strom trockener Kohlensäure

[1]) Im allgemeinen erreicht die Menge des ausgeschiedenen Aluminiumchlorids selten 10 %. Die geringste Menge desselben (2 % — 3 %) habe ich in den Fällen beobachtet, wenn bei einigem Überschuß von Aluminiumchlorid zu der Reaktion auf 3 Mol. Benzol 2 Mol. Äthylchlorid genommen wurden und bei möglichst geringem Druck destilliert wurde. Wenn sich jedoch in den Reaktionsprodukten $Al_2Cl_6C_6H_2(C_2H_5)_4$, oder noch stärker äthylierte Verbindungen befanden, so nimmt, infolge der Zersetzung derselben, die Menge des Aluminiumchlorids im Destillat bedeutend zu.

durchstreichen. Das auf diese Weise gereinigte Produkt $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ ergab bei der Analyse[1]) folgende Resultate.

I. 0,1044 g Substanz ergaben 0,1275 g CO_2 und 0,0415 g H_2O.
0,1832 g Substanz ergaben nach Zersetzung durch Wasser 0,371 g AgCl.
0,317 g Substanz ergaben 0,0761 g Al_2O_3.

II. 0,1215 g Substanz einer anderen Darstellung ergaben 0,1498 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.
0,1289 g Substanz ergaben 0,2595 g AgCl.

	Berechnet für $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$:	Gefunden:	
C	33,56	33,30	33,62 %
H	4,19	4,15	4,64 „
Al	12,58	12,71	—
Cl	49,65	50,10	49,80 „ .

Mit der Substanz der zweiten Analyse wurde folgender Versuch gemacht. Sie wurde in einer Menge von 2,72 g noch einmal mit 0,74 g Benzol und 1,95 g Äthylchlorid durchgeschüttelt: es erfolgte kein Aufschäumen, und eine Reaktion war nicht bemerkbar. Darauf wurde sie sofort 8 mal mit Petroläther ausgewaschen, Kohlensäure hindurchgeleitet und die Chlormenge in ihr bestimmt. 0,1293 g Subst. ergaben 0,2619 g AgCl, d. h. 50,11 % Cl. Folglich wird die Substanz, wenn sie kein freies Aluminiumchlorid enthält, durch die oben angeführte Behandlung auf keine bemerkbare Weise verändert.[2])

Die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ ist eine ölige, Glas nicht benetzende, in den einfachsten Grenzkohlenwasserstoffen unlösliche Flüssigkeit von gelber Farbe. Von den übrigen

[1]) Die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd ausgeführt. Direkt hinter dem Platinschiffchen, welches das offene Röhrchen mit der Substanz aufnahm, befand sich eine Schicht „molekulares" Silber. Auf dieselbe Art wurden auch alle anderen Analysen der Kohlenwasserstoffverbindungen des Aluminiumchlorids und -bromids ausgeführt. Bei den Chlor- und Brombestimmungen wurde die Substanz stets durch Wasser in Flaschen mit eingeschliffenem Stöpsel zersetzt.

[2]) Hierzu muß man bemerken, daß die leichten Fraktionen des Petroläthers, die so sehr die Dissoziation der Additionsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ befördern, sich nicht unbedingt indifferent zu dieser selben Verbindung verhalten. Ich habe mehrfach beobachtet, daß ein oft wiederholtes Schütteln den Chlorgehalt der Verbindung ein wenig erhöht. So z. B. erhöhte in einem der Versuche das 17 mal wiederholte Schütteln mit neuen Portionen Petroläther den Chlorgehalt im $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ um 2 %.

organischen Verbindungen kann ich keine einzige nennen, zu der sie sich ganz indifferent verhielte. Die Verbindung wird durch Wasser zersetzt: die Einwirkung des Wassers ist recht energisch, doch merklich schwächer, als die Einwirkung von Wasser auf Aluminiumchlorid. Bei der Reaktion entstehen Triäthylbenzol, wie schon früher gezeigt wurde, und die Produkte der Zersetzung von Aluminiumchlorid durch Wasser. Charakteristisch für die Verbindung ist jedoch hauptsächlich, daß sie nicht gesättigt erscheint, also ihre Additionsfähigkeit. Benzol und dessen Homologe bilden mit $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ flüssige Verbindungen, welche im Überschuß der betreffenden Kohlenwasserstoffe unlöslich sind. Die untere Schicht, die sich bei der Reaktion von Äthylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bildet, besteht eben aus dieser Art Verbindungen. Beim Erhitzen zersetzen sich diese Verbindungen, wie schon oben angeführt wurde; die Kohlenwasserstoffe destillieren über, und die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ bleibt in fast reinem Zustande zurück und kann dann auch destilliert werden. Ein anderes Verfahren, die hinzuaddierten aromatischen Kohlenwasserstoffe abzuspalten, besteht in der Anwendung des niedrig siedenden Petroläthers, wie schon oben erwähnt wurde. Bei der Untersuchung des Verhaltens der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ erwies es sich, daß in der Mehrzahl der Fälle die Addition unter Schütteln mit geringer Wärmeentwicklung sich rasch vollzieht. Wenn ein Überschuß von Kohlenwasserstoff vorhanden ist, so sammelt sich der nicht in Reaktion getretene Teil desselben recht rasch in der oberen Schicht, die sich scharf von der unteren abgrenzt — ohne Spuren von Emulsion, Blasen oder dergl., die man sonst in anderen Fällen so oft auf der Grenze zweier nicht mischbarer Schichten bemerken kann. Bei der Untersuchung der oberen kohlenwasserstoffhaltigen Schicht zeigte es sich bis jetzt stets, daß sie keine Chloraluminiumverbindungen in Lösung enthält. Endlich wurde gefunden, daß der kohlenwasserstoffhaltige Teil der Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ nicht durch andere aromatische Kohlenwasserstoffe substituiert werden kann, wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher die Versuche angestellt wurden. Wenn man die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,6C_6H_6$ mit einem Überschuß

von Benzol schüttelt, so kann man beim Abdestillieren des letzteren in ihm keine Spuren von Triäthylbenzol bemerken. Alle angeführten Eigenschaften von $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ gestatteten bei der Untersuchung seiner Verbindungen folgendes einfaches Verfahren anzuwenden. In einem engen Probierglas mit eingeschliffenem Stöpsel wägt man eine bestimmte Menge $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ ab, darauf gießt man in das Probierglas einen aromatischen Kohlenwasserstoff, erzielt durch Schütteln eine Verbindung dieser Substanzen, und nach dem Klären der Flüssigkeit hebert man den Überschuß des aromatischen Kohlenwasserstoffes mit einer kleinen Pipette ab, deren Ende zu einem Kapillarrohr ausgezogen ist. Die Menge des hinzuaddierten Kohlenwasserstoffes wird auf Grund der Gewichtszunahme des Probierglases berechnet. Es wurden folgende Verbindungen dargestellt:

1. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,6\,C_6H_6$. a) Zu 0,445 g Subst. wurden hinzuaddiert 0,482 g Benzol. b) Zu 0,586 g Subst. 0,66 g Benzol. c) Zu 0,48 g Subst. 0,539 g Benzol; die Verbindung wurde mit Benzol ausgewaschen, und 0,2864 g der unteren Schicht ergaben, durch Wasser zersetzt, 0,2791 g AgCl. Ein ebensolcher Versuch mit der Substanz einer anderen Darstellung ergab aus 0,1552 g Substanz 0,149 g AgCl. Benzol wurde gefunden: a) 51,99 %; b) 52,16 %; c) 52,89 %; berechnet 52,17 %. Chlor wurde gefunden 23,5 % und 23,75 %; berechnet 23,74 % Cl.

2. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,5\,C_6H_5(CH_3)$. Zu 0,2367 g Subst. hinzuaddiert 0,2571 g Toluol. Gefunden 51,74 %, berechnet 51,73 % Toluol.

3. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,4\,C_6H_5(C_2H_5)$. 0,1857 g Subst. banden 0,1683 g Äthylbenzol. Gefunden 47,54 %, berechnet 49,82 % Äthylbenzol.

4. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,3\,C_6H_3(CH_3)_3$. 0,2727 g Subst. banden 0,2411 g Pseudocumol, d. h. 46,09 %; berechnet 45,62 % Pseudocumol.

5. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,3\,C_6H_5(C_3H_7)$ 0,2491 g Subst. banden 0,1935 g Propylbenzol, d. h. 43,71 %: berechnet 45,62 %. Das Additionsprodukt wurde mit Petroläther behandelt und im Rückstand das Chlor bestimmt. 0,2008 g Subst. ergaben 0,4013 g AgCl, d. h. 49,44 % Cl anstatt 49,65 % in $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$.

Ein anderer Versuch: 0,321 g $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ banden 0,254 g Propylbenzol, d. h. 44,17 %; berechnet 45,62 %.

6. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3C_6H_3(C_2H_5)_3$. 0,4316 g banden 0,1685 g Triäthylbenzol (symm.), d. h. 28,07 %; berechnet 27,41 %.

7. $4\,Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,3\,C_6H_2(C_2H_5)_4$. 0,5113 g Substanz banden 0,176 g Tetraäthylbenzol, d. h. 25,60 %; berechnet 24,93 %.

8. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,3\,C_4H_{10}O$. 0,1657 g Subst. banden 0,0787 g Äther, d. h. 32,20 %; berechnet 34,00 %. Der Versuch muß unter Abkühlung ausgeführt werden.

9. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,3C_3H_6O$. 0,2178 g Subst. banden 0,088 g Aceton, d. h. 28,77 %; berechnet 28,85 %.

Aus den angeführten Daten ist zu sehen, daß die fermentartige Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ desto weniger Kohlenwasserstoff bindet, je höher das Molekulargewicht desselben ist.[1])

Bei Versuchen, sechsfach äthyliertes Benzol, $C_6(C_2H_5)_6$, zu $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ hinzuzuaddieren, wurde bei der Behandlung der Mischung dieser Sustanzen mit Petroläther eine Verringerung des Prozentgehalts an Chlor im $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ bemerkt. Anstatt 50,1 % Cl (in dem für den Versuch genommenen $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$) wurden nur 44,08 % Cl gefunden. Dieser Umstand richtete meine Aufmerksamkeit auf die Produkte der Reaktion anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe

---

[1]) Es muß bemerkt werden, daß das Kohlenwasserstoffbromaluminium, dessen Zusammensetzung $Al_2Br_6C_8H_{14}$ nahe kommt, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in denselben Proportionen wie $Al_2Cl_6C_8H_3(C_2H_5)_3$ Verbindungen eingeht. Schon 1883 habe ich gefunden, daß $Al_2Br_6C_8H_{14}$ sich mit 6 Mol. Benzol verbindet. Kürzlich ausgeführte Versuche haben gezeigt, daß $Al_2Br_6C_8H_{16}$, dessen Bromgehalt 73,92 % beträgt, folgende Verbindung gibt:

1. $Al_2Br_6C_8H_{16}\,6C_6H_6$. 0,467 g banden 0,353 g Benzol, d. h. 43,04 % berechnet 42,01 %.

2. $Al_2Br_6C_8H_{16}\,5C_6H_5(CH_3)_3$. 0,336 g banden 0,247 g Toluol, d. h. 42,36 %; berechnet 41,59 %.

3. $Al_2Br_6C_8H_{16}\,4C_6H_4(CH_3)_2$. 0,457 g banden 0,285 g Metaxylol, d. h. 38,40 %; berechnet 39,66 %.

4. $Al_2Br_6C_8H_{16}\,4C_6H_5(C_2H_5)$. 0,5075 g banden 0,304 g Äthylbenzol, d. h. 37,45 %; berechnet 39,66 %.

5. $Al_2Br_6C_8H_{16}\,3C_6H_3(CH_3)_3$. 0,4735 g banden 0,276 g Pseudocumol, d. h. 36,82 %; berechnet 37,78 %.

Auf die gleiche Weise band das Kohlenwasserstoffchloraluminium, welches durch die Reaktion von Äthylchlorid auf Aluminiumchlorid dargestellt wurde, in einer Menge von 0,629 g 0,774 g Benzol, d. h. 54,18 %; theoretisch enthält $Al_2Cl_6C_8H_{18}\,6C_6H_6$ 55,25 % Benzol.

Alle diese Verbindungen sind flüssig; alle sind im Überschuß des betreffenden Kohlenwasserstoffes unlöslich; alle reagieren mit Alkylbromiden und -chloriden unter Ausscheidung von Haloïdwasserstoff. Von ihnen allen kann der hinzuaddierte Kohlenwasserstoff durch Behandeln mit Petroläther abgespalten werden.

Ich muß bemerken, daß eine der angeführten ähnliche Gesetzmäßigkeit für Haloïddoppelsalze gefunden worden ist. Vanadiumfluorid, V_2Fl_4, verbindet sich zu Doppelsalzen mit $6NH_4Fl$, $5NaFl$, $4KFl$ usw. (Ephraim Fritz, Ber. 36, 1177).

auf $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$. Hierbei fand ich, daß, wenn man die Verbindung $4\,Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3.3\,C_6H_2(C_2H_5)_4$ lange Zeit, z. B. einen Monat lang stehen läßt, der Rückstand nach der Behandlung mit Petroläther auch weniger Chlor enthielt, als das zum Versuch genommene $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$. Die Chlorbestimmung im Rückstand ergab 46,84 % Cl, während die genommene fermentartige Verbindung 50,1 % Cl enthielt. Es fragte sich nun, ob diese Erscheinung von einer Umsetzung der Kohlenwasserstoffe abhinge, oder von der Substitution des Wasserstoffes im $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ durch die Äthylgruppe des mit ihm verbundenen Kohlenwasserstoffes. Es erwies sich, daß das letztere der Fall war. Entscheiden konnte man diese Frage durch eine Untersuchung der Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3C_6H_3(C_2H_5)_3$. Da in diesem Falle bei Gleichheit der Kohlenwasserstoffe einen Monat nach der Addition dieselbe Verringerung des Chlorgehalts in dem Rückstande vom Petroläther gefunden wurde, und zwar 47,43 % Cl, anstatt der früheren 50,1 % Cl, so entschied sich die Frage zu Gunsten der Umsetzung des Wasserstoffes des Ferments und der Äthylgruppe des mit dem Ferment verbundenen Kohlenwasserstoffes. Doch vollzieht sich diese Umsetzung in dem gegebenen Falle sehr langsam und ist, wie Versuche gezeigt haben, in der ersten Zeit nach der Addition nicht bemerkbar.

Die oben angeführten Versuche über die Addition einiger Kohlenwasserstoffe und anderer Substanzen zu $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ erschöpft bei weitem nicht dieses Reaktionsgebiet. Es wurde z. B. gefunden, daß Ester stark auf $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ reagieren, daß sich diese Verbindung auch mit Schwefelkohlenstoff verbindet, welchen man durch Schütteln mit Petroläther wieder abspalten kann.

Versuche haben gezeigt, daß auf die Verbindungen $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Alkylchloride und -bromide reagieren, indem sie in ihnen eine Substitution des Wasserstoffes durch die betreffenden Alkoholradikale hervorbringen. Diese Reaktionen, welche die Eigenschaften der fermentartigen Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$, Reaktionsfähigkeit zu verleihen, beweisen, verlaufen, bei sonst nach Möglichkeit gleichen Bedingungen, desto lebhafter, je weniger substituiert der Kohlenwasserstoff ist, der in sie ein-

tritt. So reagiert Äthylbromid[1]) auf die Verbindungen von $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ mit Benzol und Toluol leicht unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff, während dasselbe auf die Verbindungen mit Pseudocumol und Tetraäthylbenzol auf kaum merkbare Weise einwirkt. Dasselbe kann man in der gewöhnlichen Praxis der Reaktionen von Friedel und Crafts bemerken. Versuche haben weiter gezeigt, daß in die Substitutionsreaktion nicht nur die mit dem Ferment verbundenen Kohlenwasserstoffe, sondern auch deren Überschuß, der in der oberen Schicht bleibt, hereingezogen wird. Dieses Faktum, welches auf eine, sozusagen unbegrenzte Reaktionsfähigkeit der Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ hinweist und daher Anlaß gibt, dieselbe mit Fermenten zu vergleichen, erklärt sich dadurch, daß eine lebhafte Umsetzung der gebundenen und der freien Kohlenwasserstoffe stattfindet. In dieser Beziehung erweisen sich die Additionsprodukte der Kohlenwasserstoffe mit $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ und letztere Verbindung selbst als sehr verschieden. So z. B. zeigen in der Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3C_6H_3(C_2H_5)_3$ die beiden Triäthylbenzolgruppen ein ganz verschiedenes Verhalten. Die eine von ihnen läßt sich leicht durch Benzol, Toluol usw. substituieren, indem man die Verbindungen mit diesem Kohlenwasserstoff schüttelt, oder sie läßt sich auch mittels Petroläther abspalten, — nichts dem ähnliches läßt sich bei der anderen, unmittelbar mit dem Aluminiumchlorid verbundenen Gruppe erreichen. Wie in den nicht organisierten Fermenten der mineralische Teil fest an den organischen gebunden erscheint und man dieselben nicht trennen kann, ohne die Natur des Ferments und seine Eigenschaften zu zerstören, — ganz ebenso sind auch in dem behandelten Gebiet das Mineralische und das Organische eng verbunden, und nur solange diese Verbindung existiert, kann das Ferment, indem es sich mit

---

[1]) Es ist bemerkt worden, daß, wenn man anstatt Äthylchlorid Äthylbromid nimmt, der bei der Reaktion desselben auf

$$Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\ 6C_6H_6$$

ausgeschiedene Bromwasserstoff allmählich $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ in

$$AlBr_6C_6H_3(C_2H_5)_3$$

umwandelt: die Substitution von Chlor durch Brom im Aluminiumchlorid kann sehr weit gehen.

indifferenten Substanzen verbindet, denselben Reaktionsfähigkeit verleihen. Worin sich jedoch die Analogie von $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ mit Fermenten besonders ausdrückt, das ist die Möglichkeit, diese Verbindung mehreremal wirken zu lassen. Wenn man zum Beispiel auf die Benzolverbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,6C_6H_6$ mit Äthylchlorid reagiert, so kann man den hinzuaddierten Teil durch Digerieren mit Petroläther oder durch Abdestillieren der Kohlenwasserstoffe wieder abspalten, das restierende Ferment von neuem mit Benzol verbinden und die Reaktion wiederholen. Hier folgen einige diesbezügliche Versuche.

Versuch I. Zu 2,664 g der Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,6C_6H_6$ wurde eine Mischung von 5,113 g Benzol und 3 g Äthylchlorid hinzugefügt. Anfangs erfolgte eine ziemlich heftige Reaktion mit Chlorwasserstoffentwicklung. Nach 48 Stunden wurden die erhaltenen Kohlenwasserstoffe destilliert. Bei der Destillation siedeten gegen 45 % der ganzen Menge bei über 100°. Der Rückstand nach der Destillation, in welchem sich der Chlorgehalt bedeutend verringert hatte (0,1967 g Subst. ergaben 0,345 g AgCl, d. h. 43,39 % Cl), wurde von neuem in einer Menge von 1,095 g mit Benzol verbunden und außerdem 3,015 g Benzol und 2,26 g Äthylchlorid hinzugesetzt. Die nach 48 Stunden abdestillierten Kohlenwasserstoffe ergaben bei der Destillation eine Fraktion, die bei über 100° siedete. Diese Fraktion machte 38 % der ganzen Menge der abdestillierten Kohlenwasserstoffe aus.

Versuch II. Zu 2,29 g der Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ wurden 22 g Äthylchlorid und 8 g Benzol hinzugesetzt. Nach 24 Stunden wurde die Mischung mit Petroläther behandelt und das Extrakt destilliert. Es wurden 3 g Kohlenwasserstoffe erhalten, welche zwischen 100° und 290° siedeten; in den letzten Fraktionen war $C_6(C_2H_5)_6$ vorhanden. Auf den Rückstand von der Behandlung mit Petroläther wurden 10 g Benzol und 5 g Äthylchlorid genommen. Nach 48 Stunden mit Petroläther behandelt, wurden 4 g Kohlenwasserstoffe gewonnen, die zwischen 85°—180° siedeten.

Aus allem oben angeführten erhellt, daß in dem behandelten Gebiet als Erreger der Reaktionen eine besondere

Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ mit fermentartigen Eigenschaften auftritt. Die Bildung dieser Verbindung ist folglich eine notwendige Bedingung für die Einleitung und den Gang der betrachteten synthetischen Reaktionen. Es erwies sich deshalb als notwendig, die Versuche auf die Entscheidung der Frage zu richten: Bildet sich dieses Ferment immer zu Anfang der Reaktion und besonders, bildet es sich auch in dem Falle, wenn ein bedeutender Überschuß von Benzol vorhanden ist.

Schon aus der oben angeführten Untersuchung der Reaktion zweier Moleküle Äthylchlorid auf 3 Mol. Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ist ersichtlich, daß die Bildung der fermentartigen Verbindung von dem Mengenverhältnis des Benzols und des Äthylchlorids unabhängig ist. Trotzdem nicht genug Äthylchlorid vorhanden war, um die ganze Menge Benzol in Äthylbenzol umzuwandeln, erwies es sich, daß das ganze in Reaktion getretene Aluminiumchlorid mit dem Triäthylbenzol verbunden war; eine Menge Benzol war von dem Äthylchlorid unberührt geblieben. Die folgenden Versuche sind mit quantitativer Berechnung der aktiven und der resultierenden Verbindungen ausgeführt.

Versuch III. Zu 8,86 g Aluminiumchlorid und 15 g Benzol wurden allmählich unter Abkühlung mit kaltem Wasser 8,25 g Äthylchlorid hinzugesetzt. Folglich kamen auf 2 Mol. Benzol etwas mehr als 1 Mol. (wegen seiner Flüchtigkeit) Äthylchlorid. Alles ging in die untere Schicht über, doch war dieselbe noch nicht gesättigt, da 0,375 g davon beim Schütteln mit Benzol noch 0,02 g desselben banden, d. h. 5,06 % $\left(\frac{2}{0{,}375 + 0{,}02}\right)$. Von der Reaktion blieben zurück 1,61 g Aluminiumchlorid. Die untere Schicht betrug 26,565 g, davon wurden 26,19 g 7 mal mit immer neuen Mengen benzolfreiem Petroläther geschüttelt. Das Volumen der unteren Schicht sank von 24,6 ccm bis auf 10,6 ccm, wobei die ersten Auswaschungen die größte, von recht bemerkbarer Abkühlung begleitete Volumenverringerung nach sich zogen. Der Rückstand $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ wog 12,5 g und ergab nach Entfernung des in ihm gelösten Petroläthers bei der Analyse 50,82 % Cl. 0,171 g des Rückstandes banden 0,192 g Benzol, d. h. 52,17 %. Die aus dem Rückstande mit Wasser ausgeschiedenen Kohlen-

wasserstoffe siedeten zwischen 209° und 215°, und außerhalb dieser Temperatur konnte nichts aufgefangen werden.

Versuch IV. Zu 15 g Benzol und 2,42 g Aluminiumchlorid wurden nur 1,82 g Äthylchlorid hinzugefügt. Die untere Schicht betrug 3,23 g, es blieben 1,735 g Aluminiumchlorid zurück, die nicht reagiert hatten. Beim Auswaschen der unteren Schicht mit Petroläther verringerte sich das Volumen derselben ungefähr um die Hälfte. In ihr wurden, nach dem Auswaschen mit Petroläther, 50,87 % Cl gefunden.

Aus den Daten dieser Versuche geht hervor, daß bei Überschuß von Aluminiumchlorid das Äthylchlorid hauptsächlich auf die Bildung des Ferments $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ geht; dieses verbindet sich mit dem Benzol, welches auch zum Teil äthyliert wird. Durch die Bildung der Verbindung von Aluminiumchlorid mit Triäthylbenzol muß man das Faktum erklären, daß man den letzteren Kohlenwasserstoff nur durch eine geringe Menge anderer Verbindungen verunreinigt erhält, wenn man die Produkte der Reaktion von Äthylen auf eine Mischung von Aluminiumchlorid (60 g) und Benzol (50 g), d. h. bei Überschuß von Aluminiumchlorid, durch Wasser zersetzt.[1]) In der Tat haben mir Versuche gezeigt, daß in ähnlichen Fällen das Äthylchlorid durch Äthylen ersetzt werden kann. Natürlich muß man, um möglichst reine Produkte zu erzielen, es in den meisten Fällen bei dem früheren Verfahren belassen, — das Reaktionsprodukt direkt durch Wasser zu zersetzen. Man kann anfangs, ohne durch Wasser zu zersetzen, durch Destillation die Kohlenwasserstoffe von dem Ferment abscheiden und diese zwei Hauptteile der unteren Schicht getrennt weiter behandeln.

Wenn aber die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ sich unbedingt bei der Reaktion zwischen Aluminiumchlorid, Äthylchlorid und Benzol bildet, obgleich die Proportionen der reagierenden Substanzen von der Zusammensetzung der Verbindung weit entfernt sind, so muß man unter der letzteren Bedingung die Bildung eines ausschließlich homogenen Produktes erwarten. In der Tat haben Versuche gezeigt, daß das Produkt, welches man bei der Reaktion von 1 Molekül

[1]) L. Gattermann, S. Fritz, K. Beck, Ber. 33, 1122.

Benzol auf 3 Mol. Äthylchlorid bei Überschuß von Aluminiumchlorid erhält, der Zusammensetzung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ sehr nahe kommt. Die Reaktion kann ausgeführt werden, indem man zum Aluminiumchlorid eine Mischung von Benzol und Äthylchlorid hinzufügt, oder indem man Benzol zum Aluminiumchlorid, welches mit Äthylchlorid bedeckt ist, hinzugießt, oder endlich, indem man Äthylchlorid zum Benzol und Chloraluminium hinzusetzt. Beim letzten Verfahren erhält man verhältnismäßig mehr Beimengung. Die Reaktion verläuft in allen Fällen sehr energisch und unter starker Wärmeentwicklung. Sogar wenn man bei -10^0 reagiert, was zu empfehlen ist, so ruft doch jede Portion der Mischung von Benzol und Chloräthyl eine lebhafte Gasentwicklung hervor. Die fermentartige Verbindung wird folglich durch eine exothermische Reaktion gebildet; hierin liegt die Garantie dafür, daß sie sich gleich zu Anfang des Prozesses bildet. In den folgenden Versuchen sind einige die behandelte Frage betreffende Zahlen angeführt.

Versuch V. Zu 30 g Aluminiumchlorid wurde bei -8^0 eine Mischung von 10,67 g Äthylchlorid und 3,81 g Benzol gegossen. Die sofort abgegossene Flüssigkeit enthielt 50,46 % Cl; 0,43 g der Flüssigkeit hatten 0,465 g Benzol gebunden. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,6C_6H_6$ enthält 52,19 % Benzol, gefunden wurden 51,95 % Benzol.

Versuch VI. Zu 30,89 g Aluminiumchlorid und 10 g Äthylchlorid wurden in drei Absätzen 3,1 g Benzol gegossen; es wurde nur bis $+3^0$ abgekühlt. Das Produkt wurde sehr sorgfältig von dem nachgebliebenen Aluminiumchlorid geschieden. Gefunden wurde, daß sich 15,83 g flüssiges Produkt gebildet und 9,67 g Aluminiumchlorid reagiert hatten, d. h. das flüssige Produkt enthält 61,04 % Aluminiumchlorid. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ enthält 62,2 % Aluminiumchlorid. Im Produkt wurden 50,00 % Cl gefunden.

Wenn man jedoch einen großen Überschuß Äthylchlorid im Vergleich zum Benzol nimmt, natürlich unter der Bedingung, daß auch das Aluminiumchlorid im Überschuß ist, so bilden sich neben $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ auch $Al_2Cl_6C_6H_2(C_2H_5)_4$ und weitere Äthylierungsprodukte.

Versuch VII. Zu 49 g Aluminiumchlorid und 50 g Äthylchlorid wurden 8 g Benzol hinzugegossen, d. h. auf 7 Mol. Äthylchlorid wurde mit einem Molekül Benzol eingewirkt. Die Reaktion verlief langsamer und war erst nach einer $^1/_4$ Stunde beendet. Es wurden 53,86 g flüssiges Produkt erhalten. Bei der Destillation der durch Wasser ausgeschiedenen kohlenwasserstoffhaltigen Schicht schied sich das in den Kohlenwasserstoffen gelöste Äthylchlorid aus. Darauf stieg das Quecksilber rasch bis 225°; bei 253° war alles überdestilliert Bei einer wiederholten Destillation erwies es sich, daß über die Hälfte zwischen 240° und 253° siedete; es waren aber auch Fraktionen, die zwischen 210° und 215° siedeten. Folglich hatten sich bei einem Überschuß an Äthylchlorid weitere Äthylierungsprodukte des Ferments gebildet. Aus der weiter folgenden Darlegung wird man leicht ersehen, daß auch diese Produkte fermentartige Eigenschaften besitzen.

Man kann folglich das Mitwirken des Aluminiumchlorids bei einer der typischsten Reaktionen von Friedel und Crafts auf folgende Weise erklären. Vor allem bildet sich aus Benzol, Äthylchlorid und Aluminiumchlorid die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$. Bei der Bildung dieser Verbindung findet bedeutende Wärmeentwicklung statt; die Reaktion $Al_2Cl_6 + C_6H_6 + 3C_2H_5Cl = Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3 + 3HCl$ ist eine exothermische, und deshalb das Zustandekommen dieser Verbindung vollständig verständlich und notwendig. Wenn bei der Reaktion die ganze Menge Aluminiumchlorid verbraucht, Benzol und Äthylchlorid jedoch noch übrig geblieben sind, so geht die Reaktion schon ohne freies Aluminiumchlorid weiter: das Äthylchlorid äthyliert das an das Ferment gebundene Benzol. Wenn jedoch nach Bildung von $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ ein Überschuß von Äthylchlorid bleibt, so vollzieht sich eine weitere Substitution des Wasserstoffes im Ferment durch Äthyl, wobei zuletzt $Al_2Cl_6C_6(C_2H_5)_6$ entsteht (s. w. unt.). Hierbei wirkt das restierende $AlCl_3$ überhaupt nicht mit. Im Falle, daß ein Überschuß von Benzol zurückbleibt, verbindet er sich mit dem entstandenen $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$. In Wirklichkeit fallen jedoch die einzelnen Stadien, in die der Prozeß hier zergliedert ist, zum Teil zusammen. Wenn z. B. ein Überschuß von Benzol genommen wurde, so verbindet er sich mit den ersten Portionen

des entstehenden Ferments und kommt auf diese Weise unter die Einwirkung des Äthylchlorids, welches noch nicht ganz zur Bildung des Ferments verbraucht ist. Ein solcher Fall war auch die Bildung von Äthylbenzol und Diäthylbenzol bei der Einwirkung von 3 Mol. Benzol auf 2 Mol. Chloräthyl im ersten Beispiel der vorliegenden Abhandlung. Wenn man jedoch zu dem unmittelbaren, aus $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ und zu ihm hinzuaddierten Benzol, Äthylbenzol und Diäthybenzol bestehenden Reaktionsprodukt, der sogenannten unteren Schicht, Aluminiumchlorid und Äthylchlorid hinzusetzt und sie energisch durchmischt, so wandelt sich das zum Ferment hinzuaddierte Benzol, Äthylbenzol und Diäthylbenzol von selbst in das Ferment um; das ist aus folgenden Versuchen ersichtlich.

Versuch VIII. Genommen wurden 1,6 g der unteren Schicht von der Reaktion dreier Moleküle Benzol auf 2 Mol. Äthylchlorid in Gegenwart eines Überschusses von Aluminiumchlorid. In diesem 1,6 g sind ungefähr 0,8 g $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ und 0,8 g dazu addierte Kohlenwasserstoffe enthalten, welche, wenn man sie ganz als Benzol ansehen würde, zu ihrer Umwandlung in $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ 2,8 g Aluminiumchlorid und ca. 2 g Äthylchlorid erfordern würden. Es wurden 2,8 g Aluminiumchlorid, 3 g Äthylchlorid und 1,6 g der unteren Schicht genommen. Während der Reaktion wurde die Mischung energisch mit einem Stäbchen gerührt. Fast alles Aluminiumchlorid löste sich. Nach Auswaschen mit Petroläther wurden 5,27 g Ferment gewonnen. Nach annähernder Berechnung muß man aus 2,8 g Aluminiumchlorid 4,49 g Ferment erhalten, außerdem enthielt die genommene Menge der unteren Schicht 0,8 g Ferment, so daß man im ganzen ca. 5,29 g Ferment erwarten mußte.

In dem zu Anfang der Abhandlung angeführten Beispiel verdanken folglich das Äthylbenzol und das Diäthylbenzol ihre Entstehung dem Umstand, daß die Mischung nicht energisch genug gerührt wurde. Unter diesen Umständen gelangte das Äthylchlorid nicht zu dem am Grunde des Gefäßes liegenden Aluminiumchlorid, kam vielmehr mit dem mit dem Ferment verbundenen Benzol in Berührung und äthylierte dasselbe.

Aus dem oben Angeführten gehen folgende praktische Regeln hervor. Wenn man Triäthylbenzol gewinnen will, so muß man die Reaktion bei Überschuß von Aluminiumchlorid ausführen; will man jedoch Äthylbenzol und Diäthylbenzol darstellen, so muß man die Reaktion ohne Aluminiumchlorid nur in Anwesenheit des Ferments ausführen, weil bei freiem Aluminiumchlorid das Äthylchlorid und das Benzol sich mit ihm zum Ferment verbinden.

Es wurde schon mehrmals erwähnt, daß die Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ bei der Einwirkung eines Überschusses von Äthylchlorid weiter äthyliert wird. Da ich diese Reaktion zu Ende führen und die Verbindung $Al_2Cl_6C_6(C_2H_5)_6$ darstellen wollte, um ihre Eigenschaft, Reaktionsfähigkeit zu verleihen, zu studieren, so ließ ich 10 g $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ mit ebensoviel Äthylchlorid stehen. Nach 24 Stunden entsprach der Chlorgehalt des Produktes ungefähr $Al_2Cl_6C_6H_2(C_2H_5)_4$ und betrug 46,7 % Cl. Ich ließ es noch eine Woche lang stehen, währenddem ich in zwei Zeiträumen 17 g Äthylchlorid hinzusetzte.

Die Chlorbestimmung in dem vom Äthylchlorid befreiten Produkt ergab 42,46 % Cl. Die Aluminiumbestimmung ergab für 0,5988 g Subst. 0,1106 % Al_2O_3, d. h. 9,86 % Al. $Al_2Cl_6C_6(C_2H_5)_6$ enthält 41,52 % Cl und 10,52 % Al. Die Substanz, eine recht dicke dunkelgelbe Flüssigkeit, wurde durch Wasser zersetzt, um den in ihm enthaltenen Kohlenwasserstoff auszuscheiden. 1,2635 g Subst. ergaben 0,582 g farblosen kristallinischen Kohlenwasserstoff, d. h. 46,06 % (berechnet 47,75 %).

Der Kohlenwasserstoff schmolz, ohne weiter gereinigt worden zu sein, bei 125° (ohne Korrektur). Der Kohlenwasserstoff kristallisierte aus erhitzter Schwefelsäure, ohne sich zu verändern. Alle angeführten Daten sprechen dafür, daß der Kohlenwasserstoff wirklich $C_6(C_2H_5)_6$ war. Zu $Al_2Cl_6C_6(C_2H_5)_6$ können aromatische Kohlenwasserstoffe hinzuaddiert werden, doch ist diese Frage von der quantitativen Seite nicht untersucht worden. Folgende Versuche zeigen, daß die Verbindung $Al_2Cl_6C_6(C_2H_5)_6$ fermentartige Eigenschaften besitzt.

Versuch IX. 1,635 g $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ wurden mit 6,515 g Benzol und 2,93 g Äthylchlorid stehen gelassen. Nach 3 Tagen wurden in dem Wasser, durch welches die bei der Reaktion frei werdenden Gase hindurchgeleitet waren, 0,8635 g

Chlorwasserstoff gefunden, welche 1,69 g Äthylchlorid entsprechen. Die obere Schicht wurde abgehoben und destilliert: gegen die Hälfte siedete bei 100°—180°. Zu der unteren Schicht, in welcher folglich das Ferment zurückgeblieben war, wurden von neuem 9,97 g Benzol und 3,63 g Propylchlorid hinzugesetzt. Nach 2 Tagen wurde die obere Schicht abgehoben und destilliert. In ihr wurde kein Propylchlorid gefunden. Bei der Fraktionierung wurden außer Benzol 2,93 g bei 145°—160° siedender Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich Propylbenzol) und 0,67 g noch höher siedender Kohlenwasserstoffe ausgeschieden.

Aus diesem Versuch ist ersichtlich: 1. daß die fermentierenden Eigenschaften auch in dem Produkt der vollständigen Äthylierung von $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ erhalten bleiben; 2. daß ein Ferment bekannten Ursprungs auch für Nebenreaktionen als Erreger dienen kann. Vielleicht findet dieser Umstand in der Praxis Anwendung.

In den letzten Zeilen wurden die Umwandlungen des Ferments $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ in der Richtung seines weiteren Aufbaues, welcher mit der Bildung von $Al_2Cl_6C_6(C_2H_5)_6$ endet, behandelt. Es ist mir jedoch aus $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ weder $Al_2Cl_6C_6H_4(C_2H_5)_2$ noch $Al_2Cl_6C_6H_5(C_2H_5)$ zu gewinnen gelungen. Zu dem angegebenen Ziele müßte eigentlich das Durchleiten von Chlorwasserstoffgas durch die Verbindung des Ferments mit Benzol, $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3\,6C_6H_6$, führen, wie jedoch schon früher erwähnt wurde, findet keine Reaktion statt. Sie findet ebensowenig statt, wenn man zur Verbindung des Ferments mit Benzol Aluminiumchlorid hinzusetzt, mit Chlorwasserstoff sättigt und auf 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr stehen läßt.[1]) Mich interessierte infolge dieser Resultate die Existenz der Verbindungen von Äthyl- und Diäthylbenzol mit Aluminiumchlorid selbst; ich erneuerte meine Versuche, diese Verbindungen herzustellen — und fand, daß anstatt der erwarteten Substanzen sich dasselbe Ferment $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$

[1]) Ebenso verhält sich auch das aus Aluminiumchlorid dargestellte Kohlenwasserstoffchloraluminium. In seine Verbindung mit Benzol wurde längere Zeit Chlorwasserstoff eingeleitet. Es erfolgte keine Einwirkung. Der abdestillierte Kohlenwasserstoff erwies sich als reines Benzol.

bildet. Und zwar wenn man Aluminiumchlorid mit Äthylbenzol bedeckt und unter Umrühren in die Mischung Chlorwasserstoff leitet, so bildet sich unter Wärmeentwicklung eine untere Schicht, welche aus $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ in Verbindung mit dem bei dieser Reaktion entstehenden Benzol, Äthylbenzol und Diäthylbenzol besteht. Beim Digerieren mit Petroläther nimmt das letztere die Kohlenwasserstoffe auf und die restierende fermentartige Verbindung ergab nach Entfernung des in ihr gelösten Petroläthers, für

0,113 g Substanz 0,2259 g AgCl, d. h. 49,41 % Cl. 0,656 g Substanz ergaben 0,1558 g Al_2O_3, d. h. 12,53 % Al. $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ enthält 49,65 % Cl und 12,58 % Al.

Bei der Destillation siedete die Substanz bei 135°—136° bei 17 mm Druck, wobei wie gewöhnlich Aluminiumchlorid ausgeschieden wurde. Das destillierte Öl von hellgelber Farbe wurde durch Wasser zersetzt: der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff siedete bei 212°—214°, war also Triäthylbenzol. Es blieb kein Zweifel, daß in Gegenwart von Aluminiumchlorid aus Äthylbenzol und Chlorwasserstoff sich unter Wärmeentwicklung dieselbe Verbindung bildet, wie aus Äthylchlorid und Benzol.

Die gewonnenen Resultate werfen Licht auf Reaktionen, die bis jetzt unaufgeklärt waren. In der Mitte der 80er Jahre führten Jakobson, Anschütz, Immendorf, und etwas früher Friedel und Crafts eine Reihe von Untersuchungen aus über die Zersetzung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei ihrem Erhitzen mit Aluminiumchlorid, zum Teil unter gleichzeitigem Durchleiten von Chlorwasserstoff in die Mischung. Ich werde mich nicht bei der Geschichte dieser Frage aufhalten; der Inhalt derselben ist in wenigen Zeilen in Beilsteins Handbuch[1]) erschöpft. Das Resultat der Untersuchungen waren die hierbei gewonnenen Fakta über Umlagerung der Radikale. Der genommene, eine bestimmte Anzahl Fettradikale enthaltende aromatische Kohlenwasserstoff, z. B. Äthylbenzol, wurde einerseits dem Abbauprozeß unterworfen; z. B. entstand aus Äthylbenzol Benzol; andererseits entstand aus Äthylbenzol Diäthyl-

[1]) Bd. II, S. 20 (1893).

benzol usw. Die Ursache dieser Umlagerungen blieb unaufgeklärt, weil die unmittelbaren Reaktionsprodukte, wie überhaupt bis jetzt in diesem Gebiet, nicht untersucht wurden; man ging erst an die Gewinnung von Resultaten nach Zersetzung der Reaktionsprodukte durch Wasser. Weiß man jedoch erst, daß aus Äthylbenzol, Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff sich $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ bildet, so erscheint die Bildung von Benzol unausbleiblich und vollständig erklärlich.[1]) In der betrachteten Reaktion wirken Äthylbenzol + Chlorwasserstoff ebenso wie Äthylchlorid in den oben von mir behandelten Fällen. Eine solche parallele Wirkung findet sich nicht nur bei der Darstellung des Ferments $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$, sondern auch bei weiteren Prozessen, die unter Wärmeentwicklung verlaufen. So wird ein Überschuß von Äthylbenzol, indem er sich mit dem Ferment verbindet, bei der Einwirkung von Äthylbenzol + Chlorwasserstoff weiter äthyliert.

Versuch X. Das 50,52 % Chlor enthaltende Ferment $Al_2Cl_6CH_3(C_2H_5)_3$ wurde mit Äthylbenzol verbunden und in die Verbindung Chlorwasserstoff geleitet. Die Mischung erhitzte sich. Das Produkt wurde mit Petroläther (Siedepunkt 30°—40°) behandelt, und so die bei 80°—170° siedenden Kohlenwasserstoffe extrahiert. Bei der Destillation des Rückstandes nach dem Extrahieren mit Petroläther ging nur ca. die Hälfte über; die nicht destillierte Hälfte enthielt nur 44,15 % Chlor, d. h. es war weiter äthyliertes $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$.[2])

---

[1]) Eine ähnliche Erklärung finden auch andere Fälle, die ich in der nächsten Abhandlung erwähnen werde.

[2]) Ganz ebenso verläuft auch die Reaktion von Chlorwasserstoff auf die Verbindung von Äthylbenzol mit Kohlenwasserstoffchloraluminium. 56,62 % Cl enthaltendes $Al_2Cl_6C_8H_{16}$ (theoretisch 56,2 %) verband sich mit Äthylbenzol, wobei Erhitzung beobachtet wurde. Beim Durchleiten von Chlorwasserstoff findet Erhitzung statt. Die Kohlenwasserstoffe wurden unter vermindertem Druck destilliert und im Destillat neben Äthylbenzol einerseits Benzol, andererseits Diäthylbenzol und höher siedende Verbindungen gefunden. Die Veränderung war übrigens nicht groß. Die Hauptmenge des Äthylbenzols blieb unverändert Im Rückstande wurden nur 50,41 % Cl gefunden.

Aus dem angeführten Versuch ersieht man, daß Äthylbenzol + Chlorwasserstoff ebenso wirken wie Äthylchlorid, und hierdurch erklärt sich die Entstehung von Diäthylbenzol u. dergl. bei der Reaktion. Sogar das restierende Ferment wird weiter äthyliert, wie in dem Falle der Reaktion mit Äthylchlorid. Die Erklärungen für die Synthese und für den ihr entgegengesetzten Abbauprozeß lassen sich auf dieselben Grundlagen zurückführen.

Die Darlegung der Reaktionen von Propylchlorid und Isobutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid werde ich erst in der nächsten Abhandlung bringen; hier will ich nur bemerken, daß auch in diesen Fällen der Kern der Sache derselbe bleibt. Hier bilden sich gleichfalls unter Wärmeentwicklung konstante, den Charakter von Fermenten besitzende Verbindungen, welche sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verbinden und denselben Aktivität verleihen. Ich habe die kristallinische Verbindung $Al_2Br_6C_6H_3((CH_3)_2CH)_3$ hergestellt und analysiert. Sie bildet sich unter heftiger Reaktion, wenn man bei -8^0 tropfenweise Benzol in eine Mischung von Isopropylbromid und Aluminiumbromid hinzusetzt; sie verbindet sich auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Außerordentlich stark reagiert auch Benzol auf eine Mischung von Äthylenbromid und Aluminiumbromid, wobei eine kristallinische, rot gefärbte Substanz entsteht, deren Zusammensetzung nach vorläufigen Analysen $Al_2Br_6C_6(C_2H_4)_3$ zu sein scheint. Diese Substanz verbindet sich gleichfalls mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, aber bei der Zersetzung durch Wasser ergiebt sie eine feste, sauerstoffhaltige Verbindung. Doch kann ich nicht umhin, hier eine kurze Darlegung der Untersuchungen zu geben, die ich unternommen habe, um den Zusammenhang zwischen den früher von mir beschriebenen Verbindungen von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mit den soeben untersuchten klarzulegen.

Untersucht wurden die Verbindungen von Toluol mit Aluminiumchlorid und -bromid. Es entstand die Frage, als

was die Verbindungen zu betrachten sind? Sind nicht $Al_2Cl_6\,6C_7H_8$ und $Al_2Br_6\,6C_7H_8$ Verbindungen des fermentartigen Teils mit Toluol, $Al_2Cl_6C_7H_8\,5C_7H_8$ und $Al_2Br_6C_7H_8\,5C_7H_8$? Deshalb wurden bei diesen Substanzen diejenigen Methoden angewandt, mittels welcher die Fermente von den mit ihnen verbundenen Kohlenwasserstoffen getrennt werden können: Destillation und Behandlung mit Petroläther. Wenn die Bedeutung der 6 Toluolgruppen in diesen Substanzen die gleiche wäre, so müßte bei der Abscheidung derselben Aluminiumchlorid und -bromid zurückbleiben. In Wirklichkeit wurden keine deutlichen Resultate erzielt. Beim Abdestillieren des Toluols von der Verbindung $Al_2Cl_6\,6C_7H_8$ auf dem Wasserbade bei 20 mm Druck bleibt eine grüne Masse zurück, welche aus mit einer flüssigen Substanz durchtränktem Aluminiumchlorid besteht. Dasselbe Resultat erhält man bei Behandlung mit Petroläther. Anfangs wird das Toluol rasch vom Petroläther aufgenommen, aber darauf bleibt eine grüne halbflüssige Masse zurück, auf welche der Petroläther augenscheinlich keine Wirkung ausübt. Wenn man jedoch diesen Rückstand durch Wasser zersetzt und den ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff destilliert, so geht derselbe ganz bei 107° bis 109° über, wobei allerdings etwas Harz zurückbleibt. Wenn man die Verbindung $Al_2Br_6\,6C_7H_8$ einer längeren Behandlung mit Petroläther unterwirft, so bleibt zuletzt nur eine geringe Menge einer flüssigen grüngefärbten Substanz zurück, in welcher 75,98 % Br gefunden wurden, während $Al_2Br_6C_7H_8$ 76,6 % Br enthält.

In Anbetracht dieser recht unbestimmten Resultate, ging ich zur Untersuchung des Homologen vom Toluol, des Metaxylols über. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von Aluminiumchlorid und Xylol scheidet sich unter Wärmeentwicklung eine Schicht aus. Nach dem Auswaschen dieser Schicht mit Petroläther bleibt eine flüssige Verbindung zurück, welche, durch Wasser zersetzt, einen Kohlenwasserstoff ergibt, der sich durch nichts von Metaxylol unterscheidet und durchweg bei 138° siedet. Die Chlorbestimmung in dieser flüssigen Verbindung ergab 57,77 % und 57,42 % Cl; $Al_2Cl_6C_6H_4(CH_3)_2$ enthält 57,10 % Cl. Die Verbindung läßt sich bei vermindertem Druck destillieren, es

findet aber dabei eine starke Zersetzung statt unter Ausscheidung von Aluminiumchlorid. Der Rückstand nach der Destillation ergibt, durch Wasser zersetzt, eine Mischung von Kohlenwasserstoffen, in welcher Benzol, Toluol und Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt zwischen 140° und 160° nachgewiesen wurden. Da die Ausgangsverbindung nur Xylol enthielt, so hatte sich die bezeichnete Zersetzung während der Destillation vollzogen. Diese Zersetzung ist so stark, daß von 11,54 g der Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_4(CH_3)_2$ nur 2 g überdestillierten, und zwar bei 14 mm Druck, bei 95°—100°. Nach dem Ausfrieren bei — 15° im Verlauf von 12 Stunden, zwecks vollständiger Entfernung des gelösten Aluminiumchlorids, enthielt die Verbindung 57,67 % Cl.

Bei der Verbrennung des Destillats ergaben 0,1278 g Substanz 0,1282 g CO_2 und 0,0365 g H_2O.

Berechnet für $Al_2Cl_6C_6H_4(CH_3)_2$:	Gefunden:
C = 25,73	25,25 %
H = 2,6	3,17 „
Cl = 57,10	57,17 „.

Diese Verbindung besitzt fermentierende Eigenschaften und ist folglich ein Analogon des Kohlenwasserstoffchloraluminiums und des $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$. Indem es sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verbindet, verleiht es denselben Aktivität.

Es wurden folgende Verbindungen hergestellt:

1. $Al_2Cl_6C_6H_4(CH_3)_2\,6\,C_6H_6$. 0,315 g Substanz banden 0,38 g Benzol.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzol	55,64	54,67 %.

2. $Al_2Cl_6C_6H_4(CH_3)_2\,5\,C_7H_8$. 0,389 g Substanz banden 0,474 g Toluol.

	Berechnet:	Gefunden:
Toluol	55,22	54,46 %.

3. $Al_2Cl_6C_6H_4(CH_3)_2\,4\,C_6H_4(CH_3)_2$. 0,341 g Substanz banden 0,395 g Metaxylol.

	Berechnet:	Gefunden:
Metaxylol	53,19	53,66 %.

4. $Al_2Cl_6C_6H_4(CH_3)_2\,3\,C_6H_3(CH_3)_3$. 0,262 g Substanz banden 0,249 g Mesitylen.

	Berechnet:	Gefunden:
Mesitylen	49,11	48,74 %.

Alle diese Verbindungen sind flüssig und in einem Überschuß der Kohlenwasserstoffe, die hinzuaddiert werden, nicht löslich. Ein besonderes Interesse bietet die mit $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3C_6H_3(C_2H_5)_3$ analoge Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_4(CH_3)_2 4C_6H_4(CH_3)_2$. In dieser Verbindung befindet sich das Metaxylol in zwei Lagen, die sich voneinander durch die Leichtigkeit zu reagieren unterscheiden, ähnlich wie in einem der Gros'schen Salze der eine Teil des Chlors verschieden von dem anderen reagiert. Diese Verbindung $Al_2Cl_6C_6H_4(CH_3)_2 4C_6H_4(CH_3)_2$ bildet sich eben bei der ursprünglichen Reaktion, d. h. beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Mischung von Aluminiumchlorid mit einem Überschuß von Xylol. Das unzweifelhafte Faktum, daß hierbei die fermentartige Verbindung entsteht, gibt Veranlassung, die oben dargelegten Versuche einer Darstellung des Ferments aus Toluolverbindungen im positiven Sinne zu interpretieren. Wenn man annimmt, daß das Toluolferment leicht dissoziiert, so lassen sich die erhaltenen Resultate hiermit erklären. Diese Frage halte ich übrigens noch nicht für erschöpft, und werde auf sie in der nächsten Abhandlung bei der Beschreibung der aus Mesitylen und Pseudocumol gewonnenen fermentartigen Verbindungen zurückkommen.

St. Petersburg, 6./19. Mai 1903.

Das ätherische Öl der Akazienblüten;

von

Heinrich Walbaum.

(Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel und Co. in Miltitz bei Leipzig.)

Die Blüten vieler Akazienarten zeichnen sich durch einen sehr angenehmen Duft aus. Man hat aus diesem Grunde in den Bezirken der Blütenindustrie in Südfrankreich, namentlich in Cannes, sowie auch in Indien gewisse Arten angebaut, um die Riechstoffe der Blüten zu gewinnen und nutzbar zu machen.

Beliebt ist besonders die *Acacia Farnesiana Willd.*, deren Duftstoffe teils als Cassiepomade, dargestellt durch Mazeration der Blüten mit Fett, teils als Cassieextrakt, welcher durch Extraktion der Blüten mit Petroläther gewonnen wird, in den Handel gebracht werden. Aus den Pomaden kann das ätherische Öl durch mehrmaliges Auswaschen mit Alkohol größtenteils von Fett befreit werden.

Durch Abdestillieren des Alkohols im Vakuum und Ausdestillieren des Rückstandes mit Wasserdampf wird das ätherische Cassieöl schließlich fast frei von Fettbestandteilen erhalten. In ähnlicher Weise kann aus den Extrakten, die zum weitaus größten Teil aus noch unbekannten Paraffinen, Pflanzenwachsen und anderen in Alkohol schwer löslichen und mit Wasserdampf schwer flüchtigen Stoffen bestehen, das ätherische Cassieblütenöl gewonnen werden.

Die Hauptmenge des Öles läßt sich bei den Extrakten aber auch direkt durch Ausdestillieren desselben mit Wasserdampf gewinnen. Über die Darstellung des ätherischen Cassieöles und seine Zusammensetzung ist außer den noch zu erwähnenden Angaben in den Berichten der Firma Schimmel u. Co. nichts veröffentlicht worden.[1])

[1]) Siehe auch Patentschrift des D.R.P. Nr. 139635 vom 17. Juli 1902.

Zu den Untersuchungen, die in der vorliegenden, jene Einzelarbeiten mit umfassenden Abhandlung beschrieben werden, diente Akazienblütenöl, welches teils aus Extrakt, teils aus Pomade dargestellt worden war. Zunächst soll über das Öl eines Extraktes berichtet werden, das unter dem Namen Cassie Romaine im Handel vorkommt. Dieses Extrakt wird ebenfalls in Südfrankreich gewonnen und zwar, wie mir von kompetenter Seite mitgeteilt wurde, aus den Blüten der *Acacia Cavenia Hook. et Arn.* Es gilt als weniger wertvoll und erzielt nur etwa die Hälfte des Preises von dem Extrakt der *Acacia Farnesiana.*

Das von mir untersuchte Produkt, eine braune salbenartige Masse von angenehmem Cassie-Geruch, ist von Herrn Jean Gras in Cannes dargestellt und zweifellos reines Naturprodukt.

Darstellung des ätherischen Akazienblütenöles.

I.

Ein Kilogramm Cassie Romaine wurde so lange mit Wasserdampf ausdestilliert, bis das übergehende Wasser fast geruchlos war und sodann das Destillationswasser, welches das ätherische Öl zum größten Teil aufgelöst enthielt, mit Kochsalz gesättigt und mehreremale mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 200 g eines braunen Öles von starkem Cassie-Geruch zurück.[1]) Das so gewonnene Produkt enthält außer etwas Äther noch viel Paraffine und Pflanzenwachsstoffe und reichliche Mengen phenolartiger Körper. Es wurde daher das Rohöl zunächst mit verdünnter Natronlauge (25 g NaOH in 1000 g Wasser) geschüttelt und das auf diese Weise größtenteils von Phenolen befreite Öl noch einmal mit Wasserdampf destilliert. Nach dem Aussalzen und Ausäthern des Destillates blieben 88 g Öl zurück. Der nicht in Natronlauge gelöste Teil des Öles wurde durch Einleiten von Kohlensäure teilweise wieder abgeschieden (Phe-

[1]) Die physikalischen Eigenschaften des Rohöles wurden nicht näher bestimmt, da dieselben wenig Interesse bieten. Die Konstanten des ätherischen Akazienblütenöles sollen im weiteren Verlauf der Arbeit an nochmals rektifiziertem Öl ermittelt werden.

nole). Die Menge derselben betrug 55 g. Nach Entfernung der Phenole wurde die Lauge mit Schwefelsäure übersättigt, wobei eine feste Säure (Salicylsäure) ausfiel. Die Menge betrug 11 g. Durch Ausäthern wurde noch etwas feste Säure gewonnen.

Mithin wurden aus einem Kilogramm Extrakt von Cassie Romaine bei der angegebenen Behandlung erhalten:

55 g Phenole,
88 g Nichtphenole,
11 g Salicylsäure
154 g = 15,4 % des Extraktes.

Das ausdestillierte Extrakt hat nur noch einen schwachen Geruch und enthält jedenfalls nur noch wenig ätherisches Öl.

II.

In einem anderen Falle wurden 600 g Cassie Romaine-Extrakt ebenso behandelt. Diese ergaben:

18 g Phenole,
27 g Nichtphenole,
10 g Salicylsäure,
55 g = 9,16 % des Extraktes.

Die bei der ersten und zweiten Darstellung erhaltenen Produkte wurden vereinigt, so daß im ganzen für die Untersuchung 73 g Phenole, 115 g Nichtphenole und 21 g Säure zur Verfügung standen.

Untersuchung der Phenole.

Eugenol.

Die Phenole, die den Geruch des Eugenols hatten, sotten im Vakuum, 4 mm, bei einer Temperatur von 100°—112°. Nur ein kleiner Teil ging bis 125° über, während die Hauptmenge zwischen 110°—112° destillierte. Demnach war anzunehmen, daß in der Hauptsache ein einheitlicher Körper vorlag. Da, wie gezeigt werden wird, das Cassieöl Benzylalkohol enthält und dieser Alkohol ebenfalls in Natronlauge etwas löslich ist, so wurden, um diese Beimengung zu entfernen, die Phenolfraktionen zuerst mit Phtalsäureanhydrid behandelt.

Mit Hülfe dieser zur Isolierung primärer Alkohole[1]) schon mehrfach mit Erfolg angewendeten Methode konnten dem Phenolgemisch etwa 3 g Benzylalkohol entzogen werden.

Nach dieser Behandlung begannen die Phenole im Vakuum unter 10 mm Druck bei 110° zu sieden und gingen zum weitaus größten Teil bei 119° unter 6 mm Druck über. Diese Hauptfraktion zeigte den Geruch und die Konstanten des Eugenols.

Siedep. 253°—254° bei 747 mm.

$d_{15°} = 1{,}0702$

$n_{D19°} = 1{,}54205.$

Demnach bestehen die Phenole des ätherischen Öles von Cassie Romaine zu mindestens 90% aus Eugenol.

Isoeugenol, welches in der Natur bisher nur im Ylang-Ylangöl[2]) aufgefunden wurde, konnte hier nicht nachgewiesen werden, wohl aber sind in den niedriger siedenden Fraktionen guajakol- oder kreosolartig riechende Phenole vorhanden.

Zur weiteren Kennzeichnung des Eugenols wurde das Eugenolbenzoat dargestellt, dessen Schmelzpunkt bei 69°—70° lag. Ein anderer Teil wurde mit Natronlauge und Dimethylsulfat in Eugenolmethyläther verwandelt, und dieser durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in die bei 178° schmelzende Veratrumsäure übergeführt.

Das Silbersalz der Säure gab bei der Analyse folgenden Silbergehalt:

0,3440 g enthielten 0,1284 g Ag = 37,32%,
Berechnet für $C_9H_9O_4Ag$: Ag = 37,37 „.

Untersuchung der Säuren.

Salicylsäure.

Die aus der Lauge abgeschiedene feste Säure ist Salicylsäure. Durch mehrmalige Umkristallisation aus heißem Wasser wurde sie in Nadeln vom Schmelzp. 156° erhalten. Die Lö-

[1]) A. Haller, Compt. rend. 122 (1896) 865; F. Tiemann u. Krüger, Ber. 29, 901 (1896); K. Stephan, dies. Journ. [2] 60, 248 (1899); 62, 529 (1900); H. Walbaum u. K. Stephan, Ber. 33, 2305 (1900); Bericht von Schimmel & Co., April 1901, S. 16; A. Hesse u. O. Zeitschel, dies. Journ. [2] 66, 481 (1902).

[2]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1901, S. 57.

sung der Säure gab mit Eisenchlorid die für Salicylsäure charakteristische violette Färbung.

0,1810 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4002 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_3$:	Gefunden:
C	60,87	60,30 %
H	4,34	4,61 „ .

Um zu sehen, ob außer Salicylsäure noch andere Säuren vorhanden waren, wurde das rohe Säuregemisch, der ausgeätherte sowie der ausgefällte Teil, zusammen mittels Schwefelsäure und Methylalkohol in die Methylester verwandelt. Das Estergemisch begann bei 224° zu sieden und destillierte zum größten Teil bei 224°–225°, dem Siedepunkt des Salicylsäuremethylesters. Ein kleiner Teil siedete bei 235°. Nach der Verseifung dieses höher siedenden Anteils schied sich beim Ansäuren der Verseifungslauge eine feste Säure aus, die hauptsächlich Salicylsäure war, aber eine in Wasser unlösliche Beimengung enthielt, die ölig blieb und sich wie eine höhere Fettsäure verhielt.

Die Gegenwart von Benzoësäure konnte nicht nachgewiesen werden und ist nach dem Siedeverhalten des Estergemisches nicht wahrscheinlich.

Die Salicylsäure ist in dem ätherischen Cassieöle zweifellos als Methylester[1]) vorhanden. Daß derselbe beim Schütteln mit verdünnter Natronlauge nicht als solcher, sondern nur als Salicylsäure erhalten wurde, kann auf Verseifung des Esters zurückgeführt werden. Indessen ist keineswegs ausgeschlossen, daß auch freie Salicylsäure in dem Extraktöl vorkommt.

Dies würde sich durch Auslaugen des Extraktes mit Sodalösung und Abscheiden der gegebenenfalles in Soda gelösten Säure leicht feststellen lassen.

Aus dem ätherischen Öl der *Acacia Farnesiana* konnte ich Salicylsäuremethylester vom Siedep. 224°—225° direkt als solchen durch Ausschütteln mit verdünnten Laugen abscheiden.

Der Salicylsäuremethylester ist ein im Pflanzenreich außerordentlich verbreiteter Körper und in den verschiedensten Pflanzenfamilien aufgefunden worden. Insbesondere ist das

[1]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1899, S. 58.

Vorkommen desselben in den zu den Leguminosen gehörenden Acacia-Arten nicht selten und wurde nach den Untersuchungen von van Romburgh[1]) in folgenden Vertretern dieser Gattung aufgefunden: *A. Intsia Willd.*, *A. pluricapitata Steind.*, *A. sarmentosa Desv.* und *A. tenerrima Ingh.*

Untersuchung der Nichtphenole.

Die nach der Behandlung des Rohöles mit Natronlauge zurückgebliebenen Nichtphenole, deren Gewicht 115 g betrug, destillierten im Vakuum bei 3—4 mm folgendermaßen:

I. Fraktion.	20°— 40°	8 g
II. Fraktion.	40°— 80°	39,5 g
III. Fraktion.	80°—100°	18,5 g
IV. Fraktion.	100°—115°	37 g
		103 g
Rückstand (Paraffin)		6 g
Verlust (Äther)		6 g
		115 g.

Fraktion I, 20°—40° (8 g), roch nach Petroläther und anderen Kohlenwasserstoffen. Unter gewöhnlichem Druck destillierte dieser Teil des Cassieöles von 140°—170°, und zwar

140°—150° ca. 3 g
150°—160° ca. 4 g; $\alpha_D \pm 0°$.
160°—170° ca. 1 g.

Sämtliche Fraktionen scheinen höhere Kohlenwasserstoffe des Petroläthers zu sein, der zur Extraktion der Blüten verwendet wird und nur sehr schwer ganz entfernt werden kann.

Terpene ließen sich nicht nachweisen; mit Brom wurden nur schwarze Schmieren erhalten.

Die Fraktionen II. 40°—80° (39,5 g), III. 80°—100° (18,5 g) und IV. 100°—115° (37 g) gaben bei wiederholtem Fraktionieren unter 3—4 mm Druck einen zwischen 40°—60° siedenden Anteil a, 3 g, der nach Benzaldehyd roch, eine Hauptfraktion zwischen 70°—80° siedend b, 42,5 g; ferner eine von 75°—95° siedende Fraktion c, 16 g und eine Fraktion d, von 95°—105°, 34 g.

Jede dieser Einzelfraktionen wurde besonders untersucht.

---

[1]) S'Lands Plantentuin te Buitenzorg 1897, S. 37—39; 1898, S. 28—32; 1899, S. 49; Bericht von Schimmel & Co., Okt. 1899, S. 58.

Benzaldehyd.

Fraktion a, 3 g, roch deutlich nach Benzaldehyd; sie wurde in Eisessiglösung mit Natriumacetat und Semikarbazidchlorhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit konnte mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch das Semikarbazid des Benzaldehydes ausgefällt werden. Die in heißem Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung schmolz nach dem Umkristallisieren bei 214°. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Verbindung unter Abspaltung eines Öles von starkem Benzaldehydgeruch zerlegt.[1])

Die Fraktion a enthält demnach reichliche Mengen Benzaldehyd.

Benzylalkohol.

Da mir aus meinen früheren, im Jahre 1895 ausgeführten Untersuchungen[2]) über Jasminblütenöl von *Jasminum grandiflorum*, deren Ergebnisse durch die Arbeiten anderer Autoren bestätigt wurden, bekannt war, daß der Benzylalkohol sowie der Essigester dieses Alkoholes in gewissen Blütenölen vorkommt, so lag es nahe, auch das Akazienblütenöl auf Benzylalkohol zu prüfen. Daß dieser Körper ein Bestandteil des ätherischen Öles der *Acacia Farnesiana* ist, wurde von mir schon im Jahre 1901 nachgewiesen und mitgeteilt[3]), doch war die damals erhaltene Substanzmenge zur vollkommen befriedigenden Charakterisierung nicht ausreichend. Es lag mir deshalb daran, bei dieser Gelegenheit den Alkohol rein zu isolieren und möglichst quantitativ zu bestimmen.

---

[1]) Das Semikarbazid des Benzaldehydes ist zuerst von Thiele u. Stange, Ber. 27, 31 (1894) und Curtius, daselbst S. 56 beschrieben worden.

[2]) Ber. 33, 1903 (1900); Bericht von Schimmel & Co., April 1899, S. 27; April 1896, S. 65.

[3]) Bericht von Schimmel & Co., April 1901, S. 16. Auch der schwach, aber sehr angenehm duftende Benzoësäureester des Benzylalkohols scheint in den feineren Blütenölen häufiger vorzukommen. Ich habe denselben im Jahre 1895 als einen Bestandteil des Ylang-Ylangöles aufgefunden. Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1901, S. 58; April 1902, S. 64; D.R.P. Nr. 142859 vom 24. Sept. 1901.

Neuerdings hat A. Hesse diesen Ester im Tuberosenblütenöl nachgewiesen. Ber. 36, 1459 (1903).

Demgemäß wurde die Fraktion b, 42,5 g, die ihrem Siedepunkt nach die Hauptmenge des Benzylalkohols enthalten mußte, mit 21 g Benzol verdünnt und nach Zusatz von 40 g Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach zweistündigem Erhitzen wurde die Masse mit Sodalösung neutralisiert, bis auf 1,5 Lit. mit Wasser verdünnt und sodann mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, um die nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getretenen Anteile zu entfernen.[1])

Die wäßrige Flüssigkeit, die nunmehr neben kohlensaurem und phtalsaurem Natron nur noch die phtalestersauren Salze des Benzylalkohols oder anderer primärer Alkohole enthält, ließ ich einige Zeit mit einem Überschuß von Ätzkali kochen, um den Halbester zu verseifen. Der entstandene Alkohol wurde mit Äther ausgezogen und im Vakuum destilliert.

Es war ein farbloses Öl vom Geruch des Benzylalkohols, das bei 3 mm Druck vollständig von 77°—78° destillierte. Die Ausbeute betrug 19 g. Unter 754 mm Druck lag der Siedepunkt der Hauptfraktion bei 206°—207°. Das spez. Gew. war 1,0457 bei 15°, $n_{D^{20^0}} = 1{,}53723$.

Bei der Oxydation des Alkohols mit Chromsäure entstand Benzaldehyd, dessen Semikarbazidverbindung bei 214° schmolz, und Benzoësäure vom Schmelzp. 122°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde das charakteristisch riechende Benzylacetat erhalten.

Ferner wurde das Benzylphenylurethan vom Schmelzpunkt 77°—78° dargestellt und analysiert.

0,1237 g gaben 0,3355 g CO_2 und 0,0684 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
C	74,00	73,97 %
H	5,73	6,14 „.

---

[1]) Die bei dieser Gelegenheit aus dem Natronsalz durch Ausfällen mit Schwefelsäure dargestellte freie Phtalestersäure des Benzylalkohols $C_6H_4\langle^{CO.OCH_2C_6H_5}_{COOH}$ kristallisiert aus Benzol in schön ausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 106°—107°; sie löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Äther, wenig in Wasser und ist zur Charakterisierung dieses Alkohols noch besser geeignet als das von mir zuerst zum Nachweis von Benzylalkohol im Jasminblütenöl benutzte und empfohlene Benzylphenylurethan, a. a. O.

Die Fraktion b enthält also als einzigen primären Alkohol den Benzylalkohol.

Die nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getretenen Anteile der Fraktion wurden im Vakuum bei 3 mm fraktioniert.

I. 65°—73° . . . . 12 g
II. 73°—77° . . . . 2 g.

Bei gewöhnlichem Druck zeigte sich folgendes Verhalten:

I. 197°—205° . . . . 3,5 g
II. 205°—220° . . . . 7 g.

Die Prüfung mit Eisenchlorid ließ erkennen, daß diese Fraktionen noch etwas Salicylsäuremethylester enthielten, der bei der ursprünglichen Behandlung des Öles mit Natronlauge nicht vollständig entfernt worden war.

Die Fraktion 197°—205°, die im Siedepunkt mit Linalool übereinstimmt, gab, wie dieses, beim Erwärmen mit der doppelten Menge konzentrierter Ameisensäure sogleich eine deutliche, durch Wasserabspaltung bewirkte Trübung.[1])

Um den Salicylsäureester zu zerstören, wurde diese Fraktion mit etwas alkoholischem Ätzkali erwärmt. Das aus der Verseifungslauge wiedergewonnene Öl destillierte bei 197°—202° und reagierte, wie vorher, mit Ameisensäure. Zum sicheren Nachweis von Linalool reichte die Menge aber nicht aus. Nach dem Siedepunkt und dem Verhalten gegen Ameisensäure, sowie unter Berücksichtigung des Umstandes, daß in fast allen Blütenölen Linalool angetroffen wird, ist das Vorkommen dieses Alkoholes im Cassieblütenöl doch sehr wahrscheinlich.

Bei dem Versuch, die Linaloolfraktion in das Linaloolphenylurethan[2]) überzuführen, wurde neben Diphenylharnstoff nur das Urethan des Benzylalkohols vom Schmelzp. 77° erhalten. Es ist somit in der um 200° siedenden Fraktion noch etwas Benzylalkohol enthalten, woraus sich ergibt, daß durch Behandlung mit Phtalsäureanhydrid dieser Alkohol aus Gemischen nicht ganz quantitativ abgeschieden wird.

Bei der Untersuchung der Fraktion 205°—220° zeigte sich eine deutliche Einwirkung auf Semikarbazid und Natrium-

[1]) Dies. Journ. [2] 66, 53 (1902).
[2]) H. Walbaum u. O. Hüthig, das. 67, 323 (1903).

bisulfitlauge. Mit letzterer ließ sich auch eine kleine Menge einer festen Doppelverbindung abscheiden, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther vollkommen geruchlos war und beim Erwärmen mit Sodalösung Öltröpfchen bildete, die nach Decylaldehyd rochen. Auch dieser Körper ließ sich mit der vorhandenen Menge des Materials nicht weiter charakterisieren.

Geraniol, Anisaldehyd.

Fraktion c, 16 g, wurde zunächst genau wie Fraktion b mit Phtalsäureanhydrid behandelt, um höher siedende primäre Alkohole (Geraniol) abzuscheiden. Die ausgeätherte Phtalatlösung lieferte beim Verseifen einen Alkohol, der bei 3 mm Druck folgendermaßen destillierte:

I. 82°—95° . . . . 4,4 g
II. 95°—98° . . . . 2 g.

Fraktion 82°—95° ist etwas schwerer als Wasser, enthält also wohl noch Benzylalkohol. Der Geruch ist rosenartig wie der des Geraniols.

Fraktion 95°—98° riecht ebenfalls nach Geraniol und giebt mit konzentrierter Ameisensäure deutliche Trübungsreaktion.

Dieser Teil wurde daher auf Geraniol untersucht. Nach den Angaben von Erdmann und Huth[1]) wurde 1 g mit 1,5 g Diphenylkarbaminhydrochlorid und 1,35 g Pyridin behandelt, wobei sich leicht das gut kristallisierende Diphenylurethan des Geraniols bildete. Das aus heißem Alkohol umkristallisierte Produkt schmolz anfangs zwischen 70° und 80°, zeigte aber nach mehrmaligem Umkristallisieren den für Geranyldiphenylurethan geltenden Schmelzpunkt 81°. Der Schmelzpunkt der weißen Nadeln änderte sich auch nicht, als ein Gemisch derselben mit Geranylphenylurethan bekannter Herkunft geprüft wurde.

0,1315 g Substanz gaben 0,3800 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{27}O_2N$:	Gefunden:
C	79,05	78,80 %
H	7,75	7,77 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 45 (1896).

Mithin ist das Vorkommen von Geraniol in Akazienblütenöl nachgewiesen.

Die nicht mit Phtalsäureanhydrid reagierenden Teile der Fraktion c waren etwas schwerer als Wasser und enthielten noch etwas Eugenol. Sie destillierten bei 5 mm Druck von

90°—113° . . . . 6,2 g I.
113°—117° . . . . 0,5 g II.

Fraktion II reagierte mit Bisulfitlauge unter Bildung eines Körpers, der sich als die Doppelverbindung des Anisaldehydes mit Natriumbisulfit erwies.

Fraktion I wurde noch einmal mit verdünnter Natronlauge behandelt, um alles Eugenol zu entfernen.

Das von Eugenol befreite Öl destillierte sodann bei gewöhnlichem Druck von

225°—240° } gleiche Teile schwerer als Wasser.
und 240°—250° }

Beide Fraktionen bildeten leicht eine Bisulfitdoppelverbindung, die sich beim Erwärmen mit Sodalösung zerlegte und ein Öl abschied, schwerer als Wasser und vom charakteristischen Geruch des Anisaldehydes.

Da die Menge zur Feststellung der Konstanten nicht ausreichte, wurde der Aldehyd mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Bei der Oxydation entstand in guter Ausbeute Anissäure, die, aus heißem Wasser umkristallisiert, bei 180° schmolz. Das Silbersalz der Säure kristallisierte aus kochendem Wasser in feinen weißen Nadeln, die analysiert wurden.

0,1272 g gaben 0,1720 g CO_2 und 0,0355 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_7O_3Ag$:	Gefunden:
C	37,06	36,88 %
H	2,70	3,10 „ .

0,1658 g enthielten 0,0688 g Ag.

	Berechnet für $C_8H_7O_3Ag$:	Gefunden:
A	41,70	41,50 %.

Der nicht mit Bisulfitlauge in Reaktion getretene Anteil gab bei der Oxydation mit Permanganatlösung die bei 178° schmelzende Veratrumsäure, denn, wie gezeigt werden wird, enthält das Cassieblütenöl neben Anisaldehyd reichliche Mengen Eugenolmethyläther.

Eugenolmethyläther.

Fraktion d, 34 g, enthielt ebenfalls noch Eugenol und wurde daher noch einmal mit Lauge durchgeschüttelt, wobei etwa 10 g Eugenol gewonnen wurden.

Das von Eugenol befreite Öl destillierte jetzt im Vakuum bei 9 mm Druck von

120°—126° . . .	Hauptmenge,	$n_{D20'}$ 1,53106	schwerer als Wasser.
126°—127° . 2 g .		a_D + 2° 55′	

Beide Fraktionen rochen deutlich nach Veilchen (Ionon oder Iron), obwohl sich zugleich ein ausgesprochener Geruch nach Eugenolmethyläther und anderen Stoffen bemerkbar machte.

Durch die chemische Untersuchung ließ sich Ionon oder Iron in diesen Fraktionen bis jetzt noch nicht nachweisen, wenngleich meiner Überzeugung nach wahrscheinlich eines dieser Veilchenketone im Akazienblütenöl vorkommt. Die weitere Untersuchung der Fraktionen zeigte, daß dieselben hauptsächlich aus Eugenolmethyläther und Anisaldehyd bestanden.

Das Vorhandensein von Körpern mit Methoxylgruppen ließ sich durch die Zeiselsche Reaktion feststellen, wobei ein reichlicher Niederschlag von Jodsilber erhalten wurde.

0,47 g Substanz gaben 1,0878 g AgJ = 30,54 % $O.CH_3$.

Um zunächst Aldehyde und Ketone zu isolieren, wurden die beiden vereinigten Fraktionen mit 10 g Semikarbazidchlorhydrat und 10 g Natriumacetat in Eisessiglösung einige Tage lang stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser fiel ein dickliches Öl aus, und nachdem die stark saure Flüssigkeit mit Sodalösung neutralisiert worden war, bildeten sich beim Ausäthern in der Ätherschicht reichliche Mengen weißer Kristallblättchen. Nach dem Abfiltrieren wurden die Kristalle aus heißem Alkohol, worin sie schwer löslich sind, umkristallisiert. Die Menge der reinen Substanz betrug etwas über 1 g. Beim Erwärmen derselben mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein Öl vom Geruch des Anisaldehydes abgeschieden. Die Verbindung war also nichts anderes als die Semikarbazidverbindung des Anisaldehydes. Zum Vergleich wurde dieser Körper aus

synthetischem Anisaldehyd dargestellt. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 203°—204° und stimmte vollkommen mit dem Schmelzpunkt des aus dem Cassieöl dargestellten Semikarbazons überein. Auch konnte keine Änderung des Schmelzpunktes beobachtet werden, als ein Gemisch beider Semikarbazone geprüft wurde.

Zur weiteren Sicherstellung wurde ein Teil des aus dem Cassieöl gewonnenen Anisaldehydsemikarbazides analysiert:

I. 0,1736 g Substanz gaben 0,3564 g CO_2 und 0,0944 g H_2O.
II. 0,1622 g Substanz gaben 0,3326 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_3$:	Gefunden: I.	II.
C	55,99	55,99	55,92 %
H	5,70	6,04	5,93 „ .

Der Rest der Verbindung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und der Anisaldehyd mit Wasserdampf destilliert. Das milchig trübe Destillat setzte ein Öl ab, schwerer als Wasser, im Geruch nicht von Anisaldehyd zu unterscheiden und ohne Einwirkung auf $FeCl_3$, welches mit dem ähnlich riechenden Vanillin Farbreaktionen gibt. Da die Menge zur Feststellung der Konstanten nicht ausreichte, so wurde sie mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Die so gewonnene Säure war identisch mit Anissäure, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser und zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol stets unverändert bei 180° gefunden wurde. Denselben Schmelzpunkt zeigte auch Anissäure aus Anethol.

Oppenheim und Pfaff[1]) geben für den korrigierten Schmelzpunkt der Anissäure die Zahl 184° an. Diese Angabe konnte ich mit der von mir erhaltenen Anissäure bestätigen.

Außer Anisaldehyd wurden in diesen Fraktionen andere Aldehyde oder Ketone nicht aufgefunden.

Obwohl der Anisaldehyd in der Parfümerie schon seit mehreren Jahren verwendet wird, so ist sein Vorkommen als Bestandteil der Blütenöle noch niemals beobachtet worden.

---

[1]) Ber. 8, 893 (1875).

Nach Gildemeister und Hoffmann[1]) soll der Anisaldehyd sich bisweilen in alten Anis- und Fenchelölen vorfinden, weil das in diesen Ölen enthaltene Anethol durch längere Einwirkung des Luftsauerstoffes oxydiert wird.

Es ist wohl anzunehmen, daß der Anisaldehyd außer in den Akazienblüten auch noch in anderen Blüten vorkommt, z. B. in den Blüten des Weißdorns, deren Duft lebhaft an Anisaldehyd erinnert.

Die nach dem Abfiltrieren der Semikarbazidverbindung des Anisaldehydes verbliebene ätherische Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei anfangs ein etwas nach Geraniol riechendes und später ein Öl vom Geruch des Eugenolmethyläthers überging, dessen spezifisches Gewicht schwerer als das des Wassers war. Im Destillationskolben blieb eine kleine Menge des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anisaldehydsemikarbazids zurück. Dieses zeigte beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure einen bemerkenswerten Veilchengeruch, so daß die Beimengung geringer Mengen eines Semikarbazons von Ionon oder ähnlichen Veilchenketonen anzunehmen ist.

Das mit Wasserdampf abdestillierte Öl wurde fraktioniert.

I. 235°—245° 3 g.
II. 245°—250° } 13 g.
III. 250°—255° }

Die letzten beiden Fraktionen bestanden hauptsächlich aus Eugenolmethyläther, dessen Siedepunkt bei 245° liegt Von den 13 g wurden 6 g mit 21 g Kaliumpermanganat in 420 g Wasser oxydiert. Es entstand eine reichliche Menge Veratrumsäure, die aus heißem Wasser und außerdem aus Alkohol umkristallisiert, bei 178° schmolz.

Das Silbersalz der Säure, aus kochendem Wasser in schönen Nadeln kristallisierend, wurde analysiert.

0,2692 g enthielten 0,1004 g Ag = 37,30 %
Berechnet für $C_9H_9O_4Ag$ = 37,37 „.

Aus der Methoxylbestimmung der Säure berechnet sich folgender Wert.

---

[1]) Die ätherischen Öle, S. 220, 733, 740.

0,1582 gaben 0,3904 g AgJ = 32,55 % $O.CH_3$.
Berechnet für $C_9H_{10}O_4$ = 34,06 % $O.CH_3$.

Andere Verbindungen ließen sich mit dem vorhandenen Material nicht feststellen. Einer weiteren Untersuchung, die bereits in Angriff genommen ist, bleibt es vorbehalten, die Lücken auszufüllen.

Ich bemerke noch, daß Anthranilsäuremethylester, dessen Anwesenheit in einigen der wertvolleren Blütenöle beobachtet worden ist[1]), im Akazienblütenöl nicht vorkommt, denn das Öl zeigt keine Spur der für diesen Körper so charakteristischen Fluoreszenz.

Nach den vorliegenden Resultaten hat das ätherische Öl der Blüten von *Acacia Cavenia* folgende Zusammensetzung:

40 %—50 % Eugenol,
8 % Salicylsäuremethylester,
52 %—42 % Nichtphenole.

Die letzteren setzen sich zusammen aus:

Benzylalkohol ca. 20 %,
Geraniol,
Anisaldehyd,
Eugenolmethyläther,

ferner sind als wahrscheinlich nachgewiesen:

Linalool,
Decylaldehyd und ein
Veilchenketon (Ionon).

Der Destillationsrückstand vom Cassie-Extrakt, der jedenfalls noch schwer flüchtige Riechstoffe enthält, ist noch nicht untersucht worden.

Das ätherische Öl der *Acacia Farnesiana Willd.*

Noch größeres Interesse wegen seines feineren Aromas verdient das ätherische Öl der *Acacia Farnesiana;* dieses Öl wurde von mir im Jahre 1899 aus indischer Cassiepomade dargestellt und einer vorläufigen Untersuchung unterzogen.[2])

---

[1]) H. Walbaum, Über einen wichtigen Bestandteil des Orangenblütenöles, dies. Journ. [2] **59**, 350 (1899).

[2]) Bericht von Schimmel & Co., Okt. 1899, S. 58; April 1901, S. 16; April 1903, S. 17. Die Pomade enthielt etwa 0,15 % ätherisches Öl.

In ähnlicher Weise, wie hier beschrieben, ließ sich aus diesem Öle Benzaldehyd, dessen Semikarbazid bei 214°—215° schmolz, isolieren, ferner Salicylsäure vom Schmelzp. 156°, Salicylsäuremethylester vom Siedep. 223°—225° und Benzylalkohol, dessen Urethan bei 77° schmolz. Auch hier wurde ein Aldehyd vom Geruch des Decylaldehydes beobachtet (Schmelzpunkt des Semikarbazons 97°) und ein nach Veilchen riechendes Keton, dessen Semikarbazon den Schmelzp. 143° zeigte.

Eugenol wurde nicht gefunden; es kommt im Öle der *Acacia Cavenia* jedenfalls in weit größerer Menge vor.

Die Trennung und sichere Kennzeichnung der genannten Verbindungen soll mit größerem Aufwande an Untersuchungsmaterial fortgesetzt werden. Ferner wurden 800 g Petrolätherextrakt französischer Herkunft von den Blüten der *Acacia Farnesiana* untersucht und daraus durch Abdestillieren mit Wasserdampf ca. 70 g eines braunen Öles erhalten. Von diesem Öle lösten sich etwa 17 g in 2prozent. Natronlauge auf. Das in der Lauge Gelöste schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure wieder aus und erwies sich als ein Gemenge von Salicylsäuremethylester und freier Salicylsäure. Die Hauptmenge war Salicylsäuremethylester, dessen Siedepunkt unter 757 mm Druck bei 223°—225° lag. Die aus dem Ester durch Verseifen desselben gewonnene Salicylsäure schmolz nach dem Umkristallisieren aus kochendem Wasser bei 157°. Das Silbersalz derselben wurde analysiert.

I. 0,3510 g gaben 0,1544 g Ag.
II. 0,4967 g gaben 0,2177 g Ag.

	Berechnet für $C_7H_5O_3Ag$:	Gefunden: I.	II.
Ag	44,09	43,98	43,83 %.

Die nicht in Natronlauge löslichen Teile des Cassieöles waren optisch schwach rechtsdrehend, $\alpha_D + 0° 50'$, und destillierten bei 11 mm von 80°—180°, und zwar der größere Teil von 90°—115°. In den höheren Fraktionen von 115°—135° sind Aldehyde und Ketone nachgewiesen, doch ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen. Die um 130° bei 11 mm siedenden Teile zeigten einen angenehmen Veilchengeruch.

Miltitz bei Leipzig, im Juli 1903.

Die Einwirkungsprodukte von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol auf verschiedene Basen;

von

Fritz Reitzenstein.

Clemm[1]) und Willgerodt[2]) haben bereits vor längerer Zeit auf die leichte Beweglichkeit des Chloratoms im 1,2,4-Chlorbinitrobenzol hingewiesen und das Verhalten des letzteren zu einigen primären Aminen geprüft, indem sie das Chlorbinitrobenzol meist in alkoholischer Lösung längere Zeit auf primäre Amine einwirken ließen.

Chlornitrobenzol lieferte, mit alkoholischem Ammoniak 4—5 Stunden lang im Glasrohr auf 100°—120° erhitzt, Dinitranilin[3]):

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2NH_3 = C_6H_3(NO_2)_2.NH_2 + NH_4Cl,$$

Dinitrobrombenzol und Anilin führten zu Dinitrodiphenylamin[4]), derselben Verbindung,

$$C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_6H_5,$$

welche Willgerodt[5]) durch Einwirkung einer alkoholischen Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniumlösung auf α-Chlordinitrobenzol gewonnen hatte, weil die genannte Lösung mit Anilin verunreinigt war.

Auf Grund dieser Versuche studierte Leymann[6]) das Verhalten von α-Chlorbinitrobenzol zu tertiären Aminen und Diaminen. Er verfuhr dabei so, daß er beispielsweise Dimethylanilin und alkoholische Chlorbinitrobenzollösung unter Zusatz von Chlorzink reagieren ließ. Das Endprodukt seiner Reaktion war Dinitromethyldiphenylamin:

$$C_6H_3(NO_2)_2.Cl + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3).C_6H_5 + CH_3Cl.$$

---

[1]) Clemm, dies. Journ. [2] **1**, 145.
[2]) Willgerodt, Ber. **9**, 977.
[3]) Clemm, a. a. O. S. 170; Willgerodt, Ber. **9**, 978.
[4]) Clemm, a. a. O. S. 175.
[5]) Willgerodt, Ber. **9**, 977.
[6]) Leymann, Ber. **15**, 1235.

Die Bildung dieser Verbindung findet in der Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Dimethylanilin ihre Erklärung.

Im gleichen Sinne, unter Bildung von Dinitromethyldiphenylamin, verlief aber auch die Reaktion, wenn Monomethylanilin verwandt wurde:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5.N.CH_3 \\ | \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} + HCl.$$

Das tertiäre Amin reagierte unter den gleichen Bedingungen unter Chlormethyl-, das sekundäre unter Chlorwasserstoffabspaltung.

Es ist nun gar nicht notwendig, auf die von Leymann vorgeschlagene, etwas umständliche Art zu arbeiten, oder auch nur stundenlang in alkoholischer Lösung zu kochen. Wo es sich um ein rasches Identifizieren handelt, der Zeitfaktor also eine wesentlichere Rolle spielt, als das wenig kostbare Ausgangsmaterial (obwohl übrigens die Ausbeuten recht gut sind), bietet einfaches Erhitzen von Chlorbinitrobenzol mit primären und sekundären Aminen auf dem Wasserbade ein bequemes Mittel, um den Nachweis der betreffenden Amine durch die Schmelzpunkte der entstandenen Verbindungen zu führen, zumal auch ein einige Minuten währendes Erhitzen in vielen Fällen genügt.

Nach dem Leymannschen Verfahren reagieren, wie wir sahen, sekundäre und tertiäre Amine in gleicher Richtung. Das ist hier nicht der Fall. Die sekundären Amine reagieren genau, wie sie es bei Anwendung von Chlorzink ebenfalls tun, Monomethylanilin z. B. unter Bildung des erwähnten Dinitromethyldiphenylamins, — tertiäre Amine hingegen, wie dies beim Dimethylanilin, Dimethyl-p-toluidin und Dimethyl-o-toluidin nachgewiesen wurde — wirken nicht aufeinander ein, oder es tritt, wie dies aus dem Verhalten des p-Tetramethyldiaminodiphenylmethans hervorgeht, beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbade Addition ein:

$$\{[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.CH_2.C_6H_3Cl(NO_2)_2\}.$$

Letztgenannte Verbindung würde sich den von Romburgh[1]) aus der gleichen Base mit Di- und Trinitrobenzol dargestellten Verbindungen, wie:

[1]) Romburgh, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, 7, 227.

$$\{[C_{17}H_{22}N_2]_2.C_6H_4(NO_2)_2\}$$

und

$$C_{17}H_{22}N_2.C_6H_3(NO_2)_3,$$

oder auch den von E. Petermann[1]) aus den beiden Naphtylaminen und dem Chlorbinitrobenzol erhaltenen Additionsprodukten an die Seite stellen lassen. Bezüglich der interessanten Petermannschen Verbindungen möge, um den Vergleich der in Parallele gestellten Körper schärfer anstellen zu können, Folgendes erwähnt sein:

Läßt man beide Naphtylamine ohne Lösungsmittel auf Chlorbinitrobenzol wirken, so liefert nur die β-Verbindung ein Naphtyl-2,4-dinitrophenylamin, während bei der α-Verbindung völlige Verharzung eintritt. Wenn man aber die alkoholischen Lösungen mehrere Stunden lang kocht, gewinnt man leicht die entsprechenden Substitutionsprodukte. In der Kälte tritt vorerst keine Substitution ein, sondern es entstehen molekulare Additionsprodukte von der empirischen Zusammensetzung:

$$C_6H_3(NO_2)_2.Cl + C_{10}H_7NH_2 \ (\alpha \text{ und } \beta).$$

In bezug auf dieses Endprodukt additioneller Natur herrscht demnach zunächst Übereinstimmung mit der p-Tetramethyldiaminodiphenylmethanverbindung. Ein Unterschied der beiden ergibt sich jedoch aus ihrem weiteren Verhalten. Die Naphtylaminadditionsprodukte gehen bereits beim Umkristallisieren aus Alkohol unter Chlorwasserstoffaustritt leicht in (α und β)-Naphtylamin-2,4-dinitrophenylamin über, während das p-Tetramethyldiaminodiphenylmethanderivat aus Alkohol umkristallisiert werden kann und einen überaus stabilen Körper vorstellt. Wo demnach bei primären Aminen — bei Einhaltung bestimmter Bedingungen — Additionsprodukte entstehen, ist auch gleichzeitig die Tendenz ihrer Umwandlung in die entsprechenden Substitutionsprodukte gegeben. Bei den additionellen Verbindungen aus tertiären Aminen ist dies nicht der Fall.

In gleicher Weise addiert Pyridin Chlorbinitrobenzol unter Bildung von Dinitrophenylpyridinchlorid[2]), mit welchem

---

[1]) E. Petermann, Inaug.-Diss., Marburg 1896, S. 51.

[2]) Vongerichten, Ber. 32, 2572; Gail, Inaug.-Diss., Marburg 1899.

einige Versuche angestellt wurden, über welche am Schlusse dieser Arbeit berichtet wird.

p-Tetramethyldiaminodiphenylmethanchlorbinitrobenzol, $\{[C_6H_4N(CH_3)_2.CH_2.C_6H_3Cl(NO_2)_2, 1,2,4\}$.

Molekulare Mengen wurden verrieben und in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt. Das Ganze schmilzt sogleich zu einer rotbraunen Flüssigkeit und beim Erkalten erstarrt alles zu einem leicht ablösbaren Kuchen, den man aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der braunen Kristalle liegt bei 73°—74°.

0,1212 g Substanz gaben bei 21° und 750 mm = 13,1 ccm N.

	Berechnet auf $C_{23}H_{25}N_4O_4Cl$:	Gefunden:
N	12,26	12,14 %.

Die Methanbase, mit 2 Mol. Binitrochlorbenzol behandelt, gibt denselben bei 73°—74° schmelzenden Körper.

Über das Resultat der Einwirkung von Nitrochlorbenzol auf p-Tetramethyldiaminodiphenylmethan bei Gegenwart von Chlorzink, nach Art des von Leymann beim Dimethylanilin zur Verwendung gebrachten Verfahrens, wird später berichtet werden.

2,4-Dinitrodiphenylamin, $C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)_2$.

Man erwärmt molekulare Mengen von Anilin und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol ein paar Minuten auf dem Wasserbade und läßt erkalten. Der erstarrte, cochenillefarbene Körper aus absolutem Alkohol umkristallisiert, zeigt den Schmelzpunkt 155°—156°.

0,0946 g Substanz gaben bei 22° und 756 mm 13,4 ccm N.

	Berechnet auf $C_{12}H_9N_3O_4$:	Gefunden:
N	16,21	15,97 %.

Dieser Körper wurde vor längerer Zeit von Clemm[1]) und von Willgerodt[2]) erhalten. Ersterer gibt den Schmelzpunkt zu 153°, letzterer zu 156°—157° an.

---

[1]) Clemm, Ber. 3, 128.
[2]) Willgerodt, Ber. 9, 977.

Hepp[1]) erhielt das 2,4-Dinitrodiphenylamin durch Einwirkung von Trinitrobenzol (1,2,4) auf Anilin in alkoholischer Lösung:

$$C_6H_3(AzO_2)_3 + 3C_6H_5AzH_2 = C_6H_5Az_2.Az.H.C_6H_5$$
Diazoamidobenzol
$$+ C_6H_3(AzO_2)_2.Az.HC_6H_5$$
Nitrodiphenylamin.

Als Schmelzpunkt fand er 153°.

2,4-Dinitromethyldiphenylamin,

$$C_6H_5-N(CH_3)-C_6H_3(NO_2)_2$$

Monomethylanilin und Chlorbinitrobenzol, in molekularen Mengen zusammengegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, erstarren nach kurzer Zeit. Aus absolutem Alkohol kristallisiert, gewinnt man gelbrote Kristalle vom Schmelzp. 167°.

0,1124 g Substanz gaben bei 21° und 755 mm 15,3 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_4$:	Gefunden:
N	15,38	15,51 %.

Wie bereits erwähnt, erhielt Leymann den nämlichen Körper erstens, als er ein Gemenge von Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Dimethylanilin und Chlorzink erhitzte, und zweitens, als er den Versuch unter Anwendung von Monomethylanilin ausführte. Er stellt nach ihm rotbraune Nadeln oder goldglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 167° vor. Das Leymannsche Verfahren ist ziemlich umständlich. Zudem betont er noch besonders, daß es häufig äußerst schwierig sei, die Substanz zum Kristallisieren zu bringen. Zur Darstellung des Dinitromethyldiphenylamins ist es jedenfalls am zweckmäßigsten, Monomethylanilin und Chlorbinitrobenzol bei Wasserbadtemperatur reagieren zu lassen.

Dimethylanilin und Chlorbinitrobenzol

treten bei Wasserbadtemperatur nicht miteinander in Reaktion. Der sich ausscheidende feste Körper ist unverändertes Chlorbinitrobenzol vom Schmelzp. 50°.

---

[1]) Hepp, Bull. soc. chim. 30, 5.

0,0596 g Substanz gaben bei 23° und 748 mm 7,5 ccm N.

	Berechnet für $C_6H_3Cl(NO_2)_2$:	Gefunden:
N	13,82	13,79 %.

2,4-Dinitrophenyl-p-toluidin,

$$CH_3.C_6H_4-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-C_6H_3(NO_2)_2$$

Die Darstellung ist die nämliche, wie bei den vorausgehenden Verbindungen. Bemerkenswert ist der rasche Verlauf der Reaktion. In kürzester Zeit ist die dunkle Flüssigkeit zu einer scharlachroten Masse erstarrt, die aus absolutem Alkohol kristallisiert, schöne rote Nadeln vom Schmelzp. 131° vorstellt.

0,0854 g Substanz gaben bei 20° und 751 mm 11,5 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_4$:	Gefunden:
N	15,38	15,22 %.

Besonders leicht löslich sind die roten Kristalle in absolutem Äther, in welchem sie sich mit gelber Farbe lösen. Im Gegensatz hierzu gaben A. Engelhardt und P. Latschinoff[1]), die den Körper bereits in Händen hatten, an, daß er in Äther schwer löslich sei. Den Schmelzpunkt fanden sie bei 135°.

Willgerodt[2]) beschrieb gleichfalls ein 2,4-Dinitrophenyl-p-toluidin, das er erhalten hatte, als er 1 Mol. α-Dinitrochlorbenzol auf 2 Mol. p-Toluidin in kochendem Alkohol aufeinander wirken ließ. Sein Produkt zeigte den Schmelzp. 137°.

Dimethyl-p-toluidin reagiert wie Dimethylanilin nicht mit Chlorbinitrobenzol.

2,4-Dinitrophenylmonäthyl-p-toluidin,

$$CH_3.C_6H_4.N.C_6H_3(NO_2)_2$$

$$C_2H_5$$

Durch einstündiges Erwärmen von 1 Mol. Monäthyl-p-toluidin mit 1 Mol. Chlorbinitrobenzol auf dem Wasserbade gewinnt man eine schwarze, klebrige Masse, die, auf Ton ge-

---

[1]) Engelhardt u. Latschinoff, Z. f. Ch. 1870, S. 233.
[2]) Willgerodt, Ber. 9, 980.

strichen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, gelbe Kristalle vom Schmelzp. 120° liefert.

0,1398 g Substanz gaben bei 23° und 754 mm 17,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_4$:	Gefunden:
N	13,95	13,68 %.

2,4-Dinitrophenyl-m-toluidin,

$$CH_3.C_6H_4.N(H)-C_6H_3(NO_2)_2$$

Die Erstarrung geht langsamer vor sich, als bei der entsprechenden p-Toluidinverbindung. Aus viel absolutem Alkohol umkristallisiert, resultiert ein dem Dinitrophenyl-p-toluidin in der Farbe ähnliches Produkt vom Schmelzp. 159°. In absolutem Äther ist es ziemlich leicht löslich.

0,0820 g Substanz gaben bei 22° und 744 mm 11,4 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_4$:	Gefunden:
N	15,38	15,40 %.

2,4-Dinitrophenyl-o-toluidin,

$$\overset{(2)}{C}H_3.C_6H_4.\overset{(1)}{N}H.C_6H_3.(NO_2)_2.$$

Ist vom p-Toluidin zum m-Toluidin bereits eine merkliche Abnahme der Erstarrungsfähigkeit konstatiert worden, so tritt dieselbe beim o-Toluidin noch schärfer hervor. Nach einigem Stehen scheidet sich indessen doch ein sehr fester Körper ab, der auf Ton gestrichen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurde. Man erhält so zitronengelbe Kristalle vom Schmelzp. 120°.

0,0850 g Substanz gaben bei 20° und 747 mm 11,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_4$:	Gefunden:
N	15,38	15,60 %.

Leymann[1]) erhitzte o-Toluidin, Chlorbinitrobenzol und Zinkchlorid, und erhielt rotbraune, bei 101°—102° schmelzende Nadeln. Die von mir analysierte Verbindung dürfte rein gewesen sein.

---

[1]) Leymann, Inaug.-Diss., Berlin 1881, S. 25.

Dimethyl-o-toluidin und Chlorbinitrobenzol geben als festes Endprodukt unangegriffenes Chlorbinitrobenzol zurück.

2,4-Dinitrophenylmonomethyl-o-toluidin,

$$\overset{(2)}{C}H_3.C_6H_4.\overset{(1)}{N}.(CH_3).C_6H_3(NO_2)_2.$$

Molekulare Mengen Monomethyl-o-toluidin und Chlorbinitrobenzol werden $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der dicke braune Sirup erstarrt beim Erkalten. Wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert, so erhält man orangefarbene Kristalle vom Schmelzp. 155°.

0,1219 g gaben bei 23° und 755 mm 16,0 ccm N.

	Berechnet auf $C_{14}H_{13}N_3O_4$:	Gefunden:
N	14,63	14,69 %.

2,4-Dinitrophenylmonäthyl-o-toluidin,

$$\overset{(2)}{C}H_3.C_6H_4.\overset{(1)}{N}(C_2H_5).C_6H_3(NO_2)_2.$$

Die Bereitung entspricht der des Methylproduktes. Die aus Alkohol umkristallisierte Verbindung bildet kanariengelbe Kristalle vom Schmelzp. 114°.

0,0889 g Substanz gaben bei 23° und 755 mm 11,6 ccm N.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_4$:	Gefunden:
N	13,95	13,73 %.

2,4-Dinitrophenyltoluylendiamin,

$$NH_2.C_6H_3.CH_3.NH.C_6H_3(NO_2)_2.$$

Von Leymann[1]) bereits durch Kochen von 2 Mol. Toluylendiamin mit 1 Mol. Chlorbinitrobenzol unter Zusatz von Chlorzink in alkoholischer Lösung erhalten. Einfaches Zusammenschmelzen der Bestandteile auf dem Wasserbade liefert in wenig Minuten denselben bei 183°—184° schmelzenden Körper.

0,0908 g Substanz gaben bei 24° und 757 mm 15,7 ccm N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4O_4$:	Gefunden:
N	19,44	19,31 %.

---

[1]) Leymann, Ber. 15, 1237.

Zu einer interessanten Verbindung, zum Dinitrophenylpyridinchlorid, führt bekanntlich die Einwirkung von 1,24-, Chlorbinitrobenzol auf Pyridin. Es liegen hierüber einige Angaben von Vongerichten[1]) und Spiegel[2]) vor. Durch die Spiegelsche Arbeit wurde ich auf eine aus dem Marburger Institut hervorgegangene Dissertation von Gustav Gail aufmerksam, die speziell die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Pyridin behandelt. Herr Geheimrat Prof. Dr. Zincke, an den ich mich brieflich wandte, hatte die Liebenswürdigkeit, mich davon in Kenntnis zu setzen, daß über diesen Gegenstand bereits mehrere Dissertationen gediehen seien, und daß er in den Ferien darüber publizieren werde. Es erübrigt sich für mich damit selbstverständlich jedes weitere Eingehen in dieses Arbeitsgebiet. Hier möchte ich lediglich einige sachliche Notizen geben, sowie die kurze Beschreibung einer von mir erhaltenen Benzidinverbindung, die einiges Interesse beansprucht und welche ich weiter untersuchen möchte.

Den Schmelzpunkt des Dinitrophenylpyridinchlorids, das ich wiederholt rein darstellte, ermittelte ich übereinstimmend zu 201°, während Gail[3]) 210° angibt. Den angeführten Analysen zufolge hatte ich eine reine Verbindung in Händen.

0,5820 g Substanz gaben 0,2935 g AgCl.
0,0955 g Substanz gaben bei 25° und 753 mm 12,7 ccm N.
0,0889 g Substanz gaben bei 23° und 755 mm 11,6 ccm N.

	Berechnet für $C_{11}H_8N_3O_4Cl$:	Gefunden:	
Cl	12,61	12,49	—
N	14,92	14,69	14,64 %.

Gail[4]) erwähnt ein Platinsalz des Dinitrophenylpyridinchlorids vom Schmelzp. 168°. Ein von mir dargestelltes, aus Wasser umkristallisiertes Platinsalz schmilzt scharf bei 220° und dürfte identisch sein mit der von Vongerichten[5]) und Spiegel[6]) analysierten Verbindung.

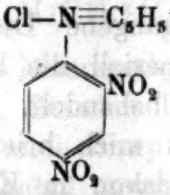
---

[1]) Vongerichten, Ber. 32, 2572.
[2]) Spiegel, Ber. 32, 2835; 34, 3022.
[3]) Gail, Dissert., S. 20.
[4]) Gail a. a. O., S. 21.
[5]) Vongerichten, Ber. 32, 2572.
[6]) Spiegel, Ber. 34, 3022.

0,1493 g Substanz gaben 0,0325 g Pt.

	Ber. für $(C_{11}H_8N_3O_4Cl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,65	21,76 %.

Die mit Hülfe von Natronlauge aus dem quaternären Ammoniumchlorid



erhältliche rote Verbindung betrachtete Vongerichten[1]) als Anhydrid $(C_{11}H_8N_3O_4)_2.O$, während Gail[2]) und Spiegel[3]) ihr die Zusammensetzung der entsprechenden Ammoniumbase gaben. Gerh. Heuser[4]) hat die rote Verbindung nochmals analysiert und kommt zum Ergebnis, daß kein Anhydrid der freien Ammoniumbase gegeben sei, sondern daß die Verbindung dieselbe Zusammensetzung, wie die Base selber habe. Auf Grund einer von mir ausgeführten Stickstoffbestimmung des roten Körpers teile ich die Ansicht von Gail, Spiegel und Heuser.

0,1163 g Substanz gaben bei 24° und 752 mm 16,6 ccm N.

	Berechnet für $C_{11}H_9N_3O_5$:	Gefunden:
N	15,97	15,83 %.

Eine Anhydridverbindung $(C_{11}H_8N_3O_4)_2.O$ verlangt: 16,53 % N.

Die Einwirkung von Anilin auf Dinitrophenylpyridinchlorid in alkoholischer Lösung verläuft, wie Gail annimmt, nach folgender Gleichung:[5])

$$C_6H_3(NO_2)_2.NC_5H_5.Cl + 2C_6H_5NH_2 = \underset{\text{salzs. Salz}}{C_{17}H_{17}N_3Cl} + \underset{\text{Dinitranilin.}}{C_6H_5(NH_2)(NO_2)_2}$$

Ich habe versucht, alkoholische Lösungen von Benzidin und Dinitrophenylpyridinchlorid aufeinander wirken zu lassen

---

[1]) Vongerichten, Ber. 32, 2572.

[2]) Gail, Dissert., S. 30.

[3]) Spiegel, Ber. 32, 2835.

[4]) Heuser, Dissert., S. 25, Marburg 1901.

[5]) Die Konstitution dieses Anilinproduktes ist nach gütiger Mitteilung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Zincke durch die nunmehr fertiggestellte Dissertation des Herrn Möller ausreichend geklärt.

Beim Zusammengießen der heißen alkoholischen Lösungen tritt sofort eine tiefrote Lösung mit grünem Reflex auf, und Ausscheidung eines moosgrünen Körpers vom Schmelzpunkt 179°—180°. Das grüne Produkt löst sich in Methylalkohol mit tief fuchsinroter Farbe, doch nimmt die Intensität dieser methylalkoholischen Lösung beim Aufbewahren ab. Wenn der Vorgang analog verlief wie beim Anilin, konnte sich Folgendes erwarten lassen:

$$C_6H_3(NO_2)_2.NC_5H_5Cl + 2\,\begin{matrix}C_6H_4{-}NH_2\\ |\\ C_6H_4{-}NH_2\end{matrix} = \underset{\text{salz. Salz}}{C_{29}H_{27}N_4Cl} + \underset{\text{Dinitranilin.}}{C_6H_3NH_2(NO_2)_2}$$

Allem Anschein nach ist die moosgrüne Verbindung wirklich $C_{29}H_{27}N_4Cl$ zusammengesetzt. Wenigstens spricht die vorerst damit ausgeführte Stickstoffbestimmung dafür.

0,0860 g Substanz gaben bei 25° und 753 mm 9,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{29}H_{27}N_4Cl$:	Gefunden:
N	12,00	11,69 %.

Um zu entscheiden, ob zur Gewinnung des soeben beschriebenen Körpers die Anwendung fertig gebildeten Dinitrophenylpyridinchlorides nötig sei, oder ob es schon genüge, mit den molekularen Mengen von Pyridin und Chlorbinitrobenzol zu arbeiten, wurde folgender Versuch ausgeführt:

In eine heiße absolute alkoholische Lösung von 3,68 g Benzidin (2 Mol.) wurden 0,79 g Pyridin (1 Mol.) und hierzu 2 g Chlorbinitrobenzol (1 Mol.), gleichfalls in absolutem Alkohol gelöst, gegeben. Hierauf wurde einige Minuten über freier Flamme erhitzt und erkalten lassen. Die dunkelbraune Lösung erstarrt sehr rasch zu einem Brei rotbrauner Kristalle, die abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und getrocknet wurden. Nunmehr wurden die rotbraunen Kristalle in kaltem Pyridin gelöst, von einem geringen Teil eines nicht darin löslichen Körpers filtriert und die Pyridinlösung mit absolutem Äther gefällt. Beim Stehen kristallisieren granatrote, bläulich schimmernde Kristalle vom Schmelzp. 244°—245° aus.

Der beim Lösen in Pyridin hinterbliebene rötlich gefärbte Teil lieferte beim Umkristallisieren aus Wasser weiße Kristalle. Dieselben sind salzsaures Benzidin, wie das mit dem-

selben erzeugte charakteristisch tiefblau gefärbte Benzidinchromat[1]) beweist.

Eine mit dem roten Produkte vom Schmelzp. 244°—245° vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1088 g gaben bei 21° und 747 mm 15,5 ccm N.

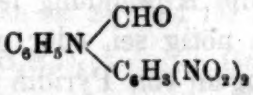
	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O_4$:	Gefunden:
N	16,00	15,93 %.

Die rote Verbindung ist identisch mit dem von Willgerodt[2]) früher erhaltenen 2,4-Dinitrophenylbenzidin

$NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$, Schmelzp. 245°.

Das Pyridin tritt hierbei also nicht in Wirksamkeit, wenigstens nicht im Sinne eines Dinitrophenylpyridinchlorids, sondern dient zur Bindung eines Teiles des bei der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffes.

Unter diesen Umständen tritt der Dinitrophenylrest in die Aminogruppe des Benzidins ein. Das gleiche scheint der Fall zu sein bei Anwendung von Formanilid. Der entstandene Körper wurde noch nicht genügend rein erhalten, doch scheint er



zu sein. Alkoholische Lösungen von Formanilid und Dinitrophenylpyridinchlorid liefern einen rosafarbenen Körper vom Schmelzp. 193°, dem voraussichtlich die Zusammensetzung $C_{19}H_{17}N_2O_2Cl$ zukommt.

Die Benzidinverbindung soll einer eingehenden Prüfung unterzogen werden.

Würzburg, August 1903, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

[1]) Julius, Wien. Mon. 5, 193.
[2]) Willgerodt, Ber. 9, 981.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXI. Zur Kenntnis der Para-Toluolsulfinsäure;

von

Ernst von Meyer.

2. Abhandlung.[1])

Über p-Thiotolylanilin und p-Thiotolyltoluidine.

In der ersten Abhandlung S. 178 flg. wurde das eigentümliche Verhalten des p-toluolsulfinsauren Anilins beim Erhitzen beschrieben: abgesehen von Nebenprodukten (Anilin, SO_2, Toluol) und einem schönen blauen, leider wenig echten Farbstoffe, sind die Hauptprodukte der Reaktion p-toluolsulfonsaures Anilin und p-Thiotolylanilin. Das letztere, eine schwache Base, ist von A. Heiduschka inzwischen sorgfältig untersucht worden; die Ergebnisse seiner Arbeit sind weiter unten im wesentlichen mitgeteilt (ausführlich in seiner Dr. Ing.-Dissertation „Zur Kenntnis des p-Thio-p-tolylanilins[2]), Dresden 1901).

Aus dem p-toluolsulfinsaurem o- und m-Toluidin hat E. Meyer die obigen entsprechenden Basen: das p-Thiotolyl-o-toluidin und das p-Thiotolyl-m-toluidin dargestellt, die weiterhin nebst Abkömmlingen beschrieben sind.[3])

Die Bezeichnung der obigen Basen lassen erkennen, daß der Komplex Thiotolyl: $C_6H_4(CH_3).S$ in Para-Stellung zum Amid des Anilins, resp. des o- oder m-Toluidins steht. Dieser Stellung entsprechend konnte durch Erhitzen des p-Toluidin-

---

[1]) 1. Abhandlung s. dies. Journ. [2] **63**, 167—183 (1901).

[2]) Da von der p-Toluolsulfinsäure zur Gewinnung dieser und der anderen Basen ausgegangen ist, kann das zweite Präfix p- fortbleiben.

[3]) Ausführlich in seiner Dissertation: „Zur Kenntnis der Thiotolyltoluidine", Dresden 1902.

Salzes der p-Toluolsulfinsäure kein Thiotolyl-p-Toluidin gewonnen werden.

Zur Erklärung der Bildungsweise der genannten Basen, womit stets die Entstehung von p-toluolsulfonsaurem Anilin, bezw. Toluidin Hand in Hand geht, wurde von mir (a. a. O. S. 180) die Annahme gemacht, daß ähnlich der inneren Oxydation der freien p-Toluolsulfinsäure 1 Mol. ihres Anilinsalzes an ein zweites Molekül 1 Atom Sauerstoff abgiebt. Der so neben p-toluolsulfonsaurem Anilin entstandene Körper: $C_6H_4(CH_3).SO.NH_3C_6H_5$ verliert 1 Mol. Wasser, geht in das Anilid: $C_6H_4(CH_3).S.NHC_6H_5$ über, das sich — ähnlich wie Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol — in p-Thiotolylanilin umlagert:

$$C_6H_4(CH_3).S.NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_4(\overset{(1)}{C}H_3).\overset{(4)}{S}.C_6H_4(\overset{(1)}{N}H_2).$$

Inzwischen hat Herr O. Hinsberg, dem, wie ich annehmen muß, meine oben zitierte Abhandlung (die schon 1900 in den Berichten der K. Sächs. Ges. d. Wiss. erschienen war) unbekannt geblieben ist, sehr bemerkenswerte Versuche über die Einwirkung der Benzolsulfinsäure auf Phenole und aromatische Amine[1]) veröffentlicht. Hinsberg hat unter anderen Bedingungen Anilin oder salzsaures Anilin auf die Sulfinsäure einwirken lassen, im ersteren Falle p-Amidodiphenylsulfoxyd[2]), im zweiten p-Amidodiphenylsulfid = p-Thiophenylanilin, $C_6H_5S.C_6H_4.NH_2$ erhalten. —

Die drei Thiobasen wurden als primäre (einsäurige) Amine charakterisiert durch Bildung von Salzen, von Anilid- bezw. Toluidid-Derivaten, durch ihre Fähigkeit, mit Aldehyden (zu gleichen Molekülen) sich unter Austritt von Wasser zu kondensieren, endlich durch ihre Überführung in Diazoverbindungen und Umwandlung dieser in Azokörper.

Durch Oxydation der Thiobasen Einblick in ihre Konstitution zu gewinnen, gelang schwieriger. Chinon läßt sich

---

[1]) Ber. 36, 107 (1903).

[2]) Ein eigentümlicher Lapsus ist Verf. bei Angabe der Analyse dieses „Sulfoxydes" passiert: es enthält nach seiner Formel in Wirklichkeit nur 6,45 % N, gefunden sind 14,23 % N (berechnet von Hinsberg: 14,75 %).

in geringer Menge aus p-Thiotolylanilin gewinnen. Bei Anwendung des Acetyl-p-Thiotolylanilins konnte durch Aufnahme von Sauerstoff sowohl das zugehörige Sulfoxyd, als das Sulfon gewonnen werden. — Als Sulfid vermag sich das p-Thiotolylanilin mit Jodmethyl zu dem entsprechenden Sulfinjodid zu vereinigen. — Durch kräftige Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung wird das Thiotolylanilin zum geringen Teil in Anilin und p-Thiokresol gespalten.

Die Untersuchungen über die beiden p-Thiotolyltoluidine sind in ähnlicher Richtung, doch nicht in gleichem Umfange und mit demselben Erfolge durchgeführt worden, wie mit dem p-Thiotolylanilin.

---

1. Über p-Thiotolylanilin: $C_6H_4(\overset{(1)}{C}H_3)\,\overset{(4)}{S}.C_6H_4(\overset{(1)}{N}H_2)$

(bearbeitet von **A. Heiduschka**).

Die Darstellung des p-Thiotolylanilins ist schon genau genug beschrieben worden (a. a. O. S. 178, daselbst auch Analysen). Es bildet, aus Äther kristallisierend, flache Nadeln, die sich beim Stehen an der Luft und am Lichte bläulichgrün anfärben. Das Thiotolylanilin ist in Wasser nicht, in Alkohol, Äther, Eisessig leicht, in Benzol, Ligroïn schwerer löslich; es ist mit Wasserdampf flüchtig, siedet gegen 365° unter geringer Zersetzung.

I. Salze des p-Thiotolylanilins.

Salzsaures p-Thiotolylanilin, $C_6H_4(CH_3).S.C_6H_4NH_2, HCl$.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure, so scheiden sich fein verfilzte Nadeln aus, die mit Alkohol auf dem Filter ausgewaschen und nochmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurden. Auch erhält man es durch Einleiten trocknen Salzsäuregases in die ätherische Lösung der Base. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 188,5°, es ist in heißem Alkohol, Eisessig und Pyridin leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Äther und Wasser. In

verdünntem Alkohol gelöst, zeigt es teilweise hydrolytische Spaltung, eine Eigenschaft, die auch die anderen Salze des Thiotolylanilins zeigen. Zur Chlorbestimmung wurde das Salz in verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat gefällt.

0,1340 g gaben 0,0758 g AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}NClS$:	Gefunden:
Cl	14,12	14,03 %

Platinchloriddoppelsalz des Thiotolylanilins,

$(C_6H_4(CH_3).S.C_6H_4NH_2, HCl)_2, PtCl_4$.

Löst man das salzsaure Thiotolylanilin in absolutem Alkohol und übersättigt diese Lösung mit trocknem Salzsäuregas und fügt Platinchloridlösung im Überschuß hinzu, so kristallisieren nach einiger Zeit kleine, gelbe Blättchen aus.

I. 0,1849 g gaben 0,0421 g Pt.
II. 0,1150 g gaben 0,0266 g Pt.

	Berechnet für $C_{26}H_{28}N_2S_2Cl_6Pt$:	Gefunden: I.	II.
Pt	23,12	22,70	23,13 %

Schwefelsaures p-Thiotolylanilin,

$(C_6H_4(CH_3).S.C_6H_4NH_2)_2, H_2SO_4$.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit 50 prozent. Schwefelsäure im Überschuß entstehen ähnlich, wie beim salzsauren Salze eine große Menge stark verfilzter Kristalle. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, bildet der Körper ein kristallinisches Pulver, das bei 215° unter geringer Zersetzung schmilzt. Das schwefelsaure Thiotolylanilin ist das schwerst lösliche Salz der Base, am besten löslich in Eisessig und Alkohol. Beim Kochen mit viel Wasser wird das schwefelsaure Thiotolylanilin vollständig in seine Komponenten zerlegt. Die Base scheidet sich dann an der Oberfläche als Öl aus, das in der Kälte erstarrt.

Das salpetersaure p-Thiotolylanilin erhielt man beim Versetzen einer Lösung des Thiotolylanilins in Eisessig

(1:20) mit verdünnter Salpetersäure (gleiche Teile Salpetersäure und Eisessig) im Überschuß als eine nahezu weiße Kristallmasse, die sich aber schon beim Liegen an der Luft bräunte (Schmelzp. 170°).

Das oxalsaure p-Thiotolylanilin, $(C_6H_4(CH_3).S.C_6H_4NH_2)_2C_2H_2O_4$, wird durch Zusammenbringen berechneter Mengen Thiotolylanilin und Oxalsäure (getrennt in möglichst wenig Eisessig gelöst) in Kristallblättchen erhalten, die sich in heißem Alkohol leicht und in kaltem und in Äther schwer lösen. Bei 169° schmilzt das Salz unter Zersetzung und bildet unter Abspaltung von Wasser Thiotolyloxanilid (s. u.).

II. Thiotolyl-Anilid-Derivate.

Mit Hülfe derselben Methoden, nach denen man aus Anilin Anilide gewinnt, lassen sich aus Thiotolylanilin entsprechende Abkömmlinge darstellen.

Benzoylthiotolylanilin, $C_6H_4(CH_3).S.C_6H_4NHCOC_6H_5$, wird nach Deningers Methode[1]) so dargestellt, daß Thiotolylanilin in Pyridin gelöst und die entsprechende Menge Benzoylchlorid allmählich zugegeben wird. Nach ungefähr zweistündigem Stehen fällt man mit Wasser, filtriert den Niederschlag nach einiger Zeit ab und kristallisiert aus Alkohol um. Das Benzoylthiotolylanilin bildet weiße Kristallnädelchen vom Schmelzp. 192°, ist leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

0,1146 g gaben 0,3162 g CO_2 und 0,0549 g H_2O.
0,2767 g gaben 11,1 ccm N bei 15° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NOS$:	Gefunden:
C	75,23	75,25 %
H	5,33	5,32 „
N	4,39	4,56 „.

Das Acetyl-p-Thiotolylanilin, $C_6H_4(CH_3).S.C_6H_4NH(C_2H_3O)$, gewinnt man durch kurzes Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid; durch Zusatz von Wasser scheiden sich Kristallblättchen aus, die durch Umkristallisieren aus Alkohol

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 479.

mit Tierkohle vollkommen farblos werden; sie besitzen den Schmelzp. 108° und lösen sich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

I. 0,1121 g gaben 0,2895 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.
II. 0,1020 g gaben 0,2620 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.
III. 0,3466 g gaben 17,2 ccm N bei 21° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}NOS$:	Gefunden: I.	II.
C	70,04	70,43	70,05 %
H	5,84	5,97	5,88 „
N	5,45	5,55	—.

p-Thiotolylphenyloxamäthan,

$$\begin{matrix} CONHC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3) \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Molekulare Mengen von der Base und Oxaläther wurden am Rückflußkühler 2 Stunden lang erhitzt; beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit vollkommen. Die gelblichweiße Masse, mit heißem 90 prozent. Alkohol erschöpft, hinterließ einen kleinen Rückstand, der aus Thiotolyloxanilid bestand (s. u.). Aus den alkoholischen Auszügen, die Spuren von Di-Thiotolyloxanilid abschieden, kristallisierte beim Eindunsten das Thiotolyloxamäthan in schwach gelb gefärbten Blättchen aus, die bei 121° schmelzen und in den gewöhnlichen organischen Solventien löslich sind.

0,3319 g gaben 13,5 ccm N bei 23° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_3S$:	Gefunden:
N	4,45	4,51 %.

Durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks erhält man das p-Thiotolylphenyloxamid,

$$\begin{matrix} CONHC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3) \\ | \\ CONH_2 \end{matrix},$$

in gut ausgebildeten weißen Nädelchen vom Schmelzp. 222° die sich leicht in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Äther lösen.

0,1515 g gaben 13,5 ccm N bei 25° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}SN_2O_2$:	Gefunden:
N	9,79	9,87 %.

Di-p-Thiotolyloxanilid,

$$\begin{matrix} CONHC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3) \\ | \\ CONHC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3) \end{matrix},$$

entsteht leicht durch Zusammenschmelzen von Thiotolylphenyloxamäthan und Thiotolylanilin in molekularen Mengen und Auskochen der Schmelze mit Alkohol; man erhält so ein seideglänzendes, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 242°, das nur in heißem Eisessig sich leicht löst.

0,3432 g gaben 17,8 ccm N bei 24° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_2S_2$:	Gefunden:
N	5,79	5,78 %.

p-Thiotolylphenylurethan,

$$\begin{matrix} & NHC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3) \\ CO & \\ & OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Zur Darstellung wurde 1 Mol. Thiotolylanilin in Ligroïn gelöst, diese Lösung mit Natriumbikarbonat im Überschuß versetzt und diesem Gemische 1 Mol. Chlorkohlensäureester tropfenweise unter beständigem, kräftigem Umschütteln zugefügt; zuletzt wurde kurz erwärmt, filtriert und die Lösung mit Tierkohle entfärbt. Der beim Eindunsten erhaltene Körper wurde nochmals aus Ligroïn umkristallisiert. Das Thiotolylphenyläthylurethan bildet schöne, farblose Täfelchen, die sich in Alkohol, Äther und Ligroïn lösen und bei 94° schmelzen.

0,2343 g gaben 10 ccm N bei 15° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_2S$:	Gefunden:
N	4,88	4,95 %.

p-Thiotolylphenylharnstoff,

$$\begin{matrix} & NHC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3) \\ CO & \\ & NH_2 \end{matrix}.$$

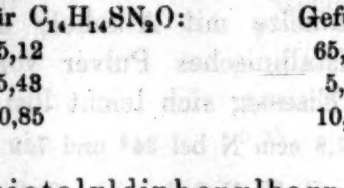
Thiotolylanilin (1 Mol.) wird in der zwanzigfachen Menge Eisessig gelöst, und in diese Lösung nach und nach $1^1/_2$ Mol. cyansaures Kalium eingetragen. Nach einigem Erwärmen

wird die Lösung mit Wasser verdünnt, dadurch der erwartete Körper ausgeschieden und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmelzp. 168°, die sich in Alkohol, Äther und Eisessig lösen.

0,1088 g gaben 0,2610 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.
0,2303 g gaben 21,2 ccm N bei 15° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}SN_2O$:	Gefunden:
C	65,12	65,42 %
H	5,43	5,88 „
N	10,85	10,73 „.

p-Thiotolyldiphenylharnstoff,

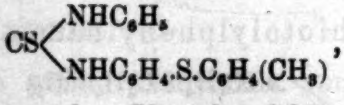


ist leicht, wie folgt, zu gewinnen: 1 Mol. Thiotolylanilin wird in der 20fachen Menge Äther gelöst und 1 Mol. Carbanil tropfenweise hinzugefügt, worauf das Ganze kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die ausgeschiedenen, stark verfilzten Kristalle kristallisiert man aus Alkohol um; sie haben so den Schmelzp. 190°, während sie aus Pyridin umkristallisiert, den Schmelzp. 187° (trotz längerem Erhitzen auf 100°) zeigen. In Alkohol, Äther und Pyridin löst sich der Körper reichlich.

0,1411 g gaben 0,3701 g CO_2 und 0,0636 g H_2O.
0,1756 g gaben 13,3 ccm N bei 16° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2OS$:	Gefunden:
C	71,86	71,54 %
H	5,39	5,01 „
N	8,38	8,69 „.

In nächster Beziehung zu den obigen Harnstoffen steht der schon beschriebene Abkömmling[1]) des Phenylthioharnstoffes



der durch Vereinigung des Phenylsenföles mit dem Thiotolylanilin entsteht.

Zur Vervollständigung dieser Reihe wurde noch der

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 182.

Di-p-thiotolylphenylsulfoharnstoff,

$$CS\begin{<}NHC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)\\NHC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)\end{>},$$

wie folgt dargestellt:

Gleiche Teile Thiotolylanilin, Alkohol und Schwefelkohlenstoff erhitzt man unter Zufügung von etwa $^1/_{10}$ Schwefel[1]) im Wasserbade 2—3 Stunden lang bis zum gelinden Sieden. Diese Masse erstarrt allmählich zu einem Brei von blättrigen Kristallen, die nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff nahezu rein sind. Es sind seideglänzende, blättrige Kristalle, die sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer lösen. Sie zeigten kurz nach ihrer Darstellung den Schmelzp. 155°; bei Nachprüfung desselben nach einem halben Jahre hatte er sich auf 174° erhöht: eine Tatsache, die an die verschiedenen Angaben des Schmelzpunktes des gewöhnlichen Sulfokarbanilids erinnert.

0,2054 g gaben 10,8 ccm N bei 15° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_2S_3$:	Gefunden:
N	5,93	5,97 %.

III. p-Thiotolylanilin und Aldehyde.

Durch Wechselwirkung von Thiotolylanilin und Aldehyden der Fettsäuren konnten faßbare Produkte nicht erhalten werden, mit Ausnahme des in geringer Menge mittels Chloralhydrats entstehenden Trichloräthyliden-p-thio-tolylanilins, $(CCl_3CHNC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$ (Kristalle von 107°—109° Schmelzpunkt). Die aromatischen Aldehyde wirken meist leicht auf das Thiotolylanilin ein unter Bildung von Verbindungen des Typus: $C_6H_4(CH_3)S.C_6H_4N{=}CHR'$ (Ausnahmen bildeten der o-Nitro-, der p-Amidobenzaldehyd und das Vanillin).

Zur Darstellung wurden molekulare Mengen des Thiotolylanilins und des Aldehyds getrennt in der fünffachen Menge Alkohol gelöst, sodann zusammengegossen, einige Minuten auf dem Wasserbade zum Sieden gebracht und hierauf ruhig stehen gelassen. Nach einer Stunde hatte sich das Produkt in schönen Kristallen ausgeschieden; die Ausbeute war nahezu die theoretische.

[1]) Vergl. Huggershoff, Ber. 32, 2245.

Benzyliden-p-thiotolylanilin, $C_6H_5CH:NC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$.

Aus Benzaldehyd und Thiotolylanilin dargestellt. Weiße, seideglänzende Blättchen, die sich am Licht schwach grüngelblich färben und bei 99° schmelzen; leicht in Alkohol und Äther löslich.

0,2554 g gaben 10,4 ccm N bei 15° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NS$:	Gefunden:
N	4,62	4,72 %.

o-Oxybenzyliden-p-tolylanilin, $C_6H_4(OH)CH:NC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$.

Aus Salicylaldehyd und Thiotolylanilin dargestellt. Orangegelbe, seideglänzende Blättchen vom Schmelzp. 114°, in Alkohol und Äther leicht löslich.

0,3378 g gaben 13,05 ccm N bei 25° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NOS$:	Gefunden:
N	4,38	4,48 %.

p-Oxybenzyliden-p-thiotolylanilin, $C_6H_4(OH)CH:NC_6H_4\,S.C_6H_4(CH_3)$.

Aus p-Oxybenzaldehyd und Thiotolylanilin dargestellt. Hellgelbe, flache Kristallnädelchen vom Schmelzp. 185,5°, in Alkohol und Äther leicht, in Benzol schwer löslich.

0,3449 g gaben 13,35 ccm N bei 17° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NOS$:	Gefunden:
N	4,38	4,42 %.

p-Methoxybenzyliden-p-thiotolylanilin, $CH_3OC_6H_4CH:NC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$.

Aus Anisaldehyd und Thiotolylanilin dargestellt, bildet es lange, gelbliche Nadeln, die den Schmelzp. 119° besitzen und sich in Alkohol und Äther leicht lösen.

0,4972 g gaben 18,5 ccm N bei 15° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{19}NOS$:	Gefunden:
N	4,20	4,32 %.

m-Nitrobenzyliden-p-thiotolylanilin, $C_6H_4(NO_2)CH:N.C_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$.

Aus m-Nitrobenzaldehyd und Thiotolylanilin dargestellt.

Schöne, gelbe, seideglänzende Blättchen vom Schmelzp. 115°, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol löslich.

0,2390 g gaben 16,6 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2S$:	Gefunden:
N	8,05	7,96 %.

p-Nitrobenzyliden-p-thiotolylanilin, $C_6H_4(NO_2)CH:NC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$.

Aus p-Nitrobenzaldehyd und Thiotolylanilin dargestellt, bildet es scharlachrote, seideglänzende Kristallblättchen vom Schmelzp. 109°; in Alkohol, Äther und Benzol löslich.

0,1955 g gaben 14 ccm N bei 17° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2S$:	Gefunden:
N	8,05	8,08 %.

p-Chlorbenzyliden-p-thiotolylanilin, $C_6H_4ClCH:N.C_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$.

Aus p-Chlorbenzaldehyd und Thiotolylanilin dargestellt. Hellgelbe, seideglänzende Blättchen von 138° Schmelzpunkt; in Alkohol leicht löslich, schwer in Äther und Benzol.

0,3930 g gaben 14,6 ccm N bei 18° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}ClNS$:	Gefunden:
N	4,15	4,25 %.

Piperonal-p-thiotolylanilid, $(CH_2O_2)C_6H_3CH:N.C_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$.

Aus Piperonal und Thiotolylanilin dargestellt. Kleine, gelbliche Nädelchen, die bei 95° schmelzen und sich leicht in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol lösen.

0,4722 g gaben 17 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO_2S$:	Gefunden:
N	4,03	4,13 %.

Zimmt-p-thiotolylanilid, $C_6H_5CH:CH.CH:N.C_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$.

Aus Zimmtaldehyd und dem Thiotolylanilin dargestellt, bildet es gelbe Nadeln vom Schmelzp. 118°; in Alkohol und Äther löslich.

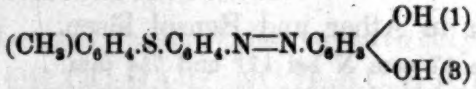
0,3719 g gaben 13,8 ccm N bei 15° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}NS$:	Gefunden:
N	4,26	4,31 %.

Die obigen Verbindungen haben mehr oder weniger die Eigenschaft, sich schon beim Kochen mit Wasser oder Säuren in ihre Komponenten zu zerlegen.

IV. Diazotierung des Thiotolylanilins und sein Verhalten gegen Diazo- bezw. Isodiazokörper.

Das Thiotolylanilin läßt sich auf übliche Weise in salzsaurer Lösung diazotieren, doch muß dabei nicht zu langsam verfahren, auch nicht zu stark gekühlt werden, weil das salzsaure Salz der Base, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nur fein verteilt werden kann, sich beim Diazotieren schwer löst. Mit der so erhaltenen Diazothiotolylbenzolchloridlösung wurden verschiedene Kuppelungsversuche gemacht, hauptsächlich um die Brauchbarkeit der Farbstoffe zu prüfen. Mit Anilin, sowie mit Dimethylanilin ergaben die Versuche Schmieren, dagegen bildeten sich Farbstoffe mit Resorcin und mit der R-Säure. Zur Darstellung des ersteren wird die diazotierte Lösung der Base in dünnem Strahle unter gutem Umrühren in die 1 Mol. Resorcin enthaltende Natronlauge eingegossen. Sobald dies geschehen, fällt man den gebildeten Farbstoff durch Salzsäure als halbfeste Masse aus, die auf dem Tonteller vollständig erhärtet. Durch Lösen dieses Produktes in Benzol und Zufügen des gleichen Volums Ligroïn fallen geringe Mengen eines hellroten, flockichten Körpers aus; nach dem Abfiltrieren und Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein sandiges Pulver von dunkelbrauner Farbe, das nahezu reines Thiotolylbenzolazoresorcin



ist.

0,2506 g gaben 17,1 ccm N bei 15° und 756 mm.

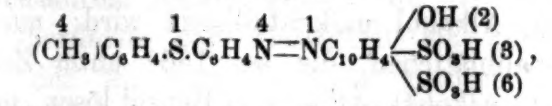
	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_2N_2S$:	Gefunden:
N	8,34	7,92 %.

Seide wurde in einem 2prozent., schwach alkalischen Färbebade $^1/_2$ Stunde lang bei 80° angefärbt und erst mit heißem, später kaltem Wasser gewaschen; der Farbstoff erzeugt eine tief orangegelbe Färbung, doch war sie weder licht- noch säureecht.

Zur Darstellung des zweiten Farbstoffes wird die fertige Diazothiotolylbenzolchloridlösung langsam unter Umrühren in

eine schwach alkalische Lösung von β-Naphtol-3,6-disulfosäure eingetragen. Alsdann wird die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit mit konzentrirter Salzsäure versetzt. Der freie Farbstoff scheidet sich in flockiger Form aus, getrocknet bildet er eine rotbraune, erdige Masse.

Die Resultate der Stickstoffanalysen sprechen für die Annahme, daß der Farbstoff die erwartete p-Thiotolylbenzolazo-β-naphtoldisulfosäure,



ist.

I. 0,3340 g gaben 14,3 ccm bei 23° und 757 mm.
II. 0,4095 g gaben 17,5 ccm bei 23° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}O_7N_2S_3$:	Gefunden: I.	II.
N	5,28	4,78	4,78 %.

Auf Seide erzeugt der Farbstoff ein helles, lebhaftes und auf Wolle ein dunkleres Kirschrot, in schwach alkalischer Lösung etwas dunklere Farbtönungen, die weder licht- noch alkaliecht waren.

Benzoldiazo-p-thiotolylanilid, $C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$.

Zur Darstellung dieser, dem Diazoamidobenzol entsprechenden Verbindung wird eine Diazobenzolchloridlösung, zuvor durch Harnstoff von überschüssiger salpetriger Säure befreit, mit einer konzentrierten Natriumacetatlösung im Überschuß versetzt; dann gießt man unter gutem Umrühren in dünnem Strahle eine entsprechende Menge des in verdünnter Essigsäure (1 + 1) gelösten Thiotolylanilins hinzu. Zunächst bildet sich eine gelbe Kristallmasse, die beim Absaugen etwas schmierig wird, später aber erhärtet und sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren läßt.

Man erhält so ein gelbes, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 85°, das sich in Alkohol und Äther löst, beim schnellen Erhitzen verpufft, mit Salzsäure gekocht, Stickstoff entwickelt.

0,1079 g gaben 12 ccm N bei 18° und 766 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3S$:	Gefunden:
N	13,17	12,89 %.

p-Nitrobenzoldiazo-p-thiotolylanilid,
$(NO_2)C_6H_4.N{=}N.NHC_6H_4.S.C_6H_4(CH_3)$.

Nach der von E. Bamberger[1]) angegebenen Methode wurde 1 Mol. p-Nitrophenylnitrosaminkalium einer durch Eis gekühlten Lösung von 1 Mol. Thiotolylanilin in Eisessig hinzugefügt. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit ein schmutziggelbes Pulver ab, das abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wird; man erhält braungelbe Kristallblättchen, die bei 166° unter Zersetzung schmelzen, sich in Alkohol, Äther und Benzol lösen, in Wasser aber unlöslich sind.

0,1838 g gaben 25,4 ccm N bei 23° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_4O_2S$:	Gefunden:
N	15,38	15,39 %.

Rasch erhitzt, verpufft diese Verbindung, entwickelt als Diazokörper beim Kochen mit Salzsäure Stickstoff.

V. Oxydation des Acetyl-p-Thiotolylanilins.

Alle Versuche, das p-Thiotolylanilin selbst zu oxydieren, um daraus in erster Linie das entsprechende Sulfoxyd und Sulfon zu gewinnen, ergaben unerquickliche Produkte; es zeigte sich, daß die Aminogruppe den Angriffspunkt für die Einwirkung des Oxydationsmittels bietet. So wurde durch Behandeln des Thiotolylanilins in essigsaurer Lösung ein dem Anilinschwarz ähnliches Produkt erhalten. Bei der Oxydation des schwefelsauren Salzes, das in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure suspendiert war, konnten geringe Mengen Chinon nachgewiesen werden.

Durch Einführung von Acetyl in die Aminogruppe gelang es, bei der nun ausgeführten Oxydation (wesentlich nach Beckmanns[2]) Angaben) das Sulfoxyd und das Sulfon zu gewinnen.

---

[1]) Ber. 28, 837.
[2]) Dies. Journ. [2] 17, 439.

p-Tolylacetanilidosulfoxyd,

$(CH_3)C_6H_4.\ddot{S}.C_6H_4NHCOCH_3$.

O

Darstellung: Das Acetylthiotolylanilin wird allmählich unter Eiskühlung in die doppelte Menge roter, rauchender Salpetersäure eingetragen, dann mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt. Hierbei scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein halbfester Kristallbrei ab, der auf den Tonteller gestrichen, nach einiger Zeit erstarrt und aus Alkohol umkristallisiert wird. Das Tolylacetanilidosulfoxyd bildet kleine, gelbliche Blättchen vom Schmelzp. 182,5°, die sich leicht in Alkohol, schwer in Äther und in Wasser gar nicht lösen. Die Ausbeute betrug ungefähr 90% der theoretischen.

0,1630 g gaben 0,3962 g CO_2 und 0,0846 g H_2O.
0,2265 g gaben 10,7 ccm N bei 20° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2NS$:	Gefunden:
C	65,93	66,29%
H	5,49	5,77 „
N	5,13	5,31 „.

p-Tolylacetanilidosulfon,

$(CH_3)C_6H_4.\ddot{S}.C_6H_4NHCOCH_3$.

$\ddot{O}_2$

Zur Oxydation diente wäßrige Kaliumpermanganatlösung, während das Acetylthiotolylanilin, in siedendem Wasser schmelzend, der Oxydation sich zugänglich erweist; immerhin dauert der Versuch bei Verarbeitung von 2 g Substanz noch etwa 8) Stunden. Zur Darstellung wird Acetylthiotolylanilin mit der entsprechenden Menge einer wäßrigen Lösung von übermangansaurem Kali (1:20) so lange zum Sieden erhitzt und dabei möglichst häufig und kräftig umgeschüttelt, bis alles obenauf schwimmende Sulfid verschwunden ist. Ist dieser Punkt erreicht, so wird durch Ausschütteln des erkalteten Oxydationsgemisches mit Äther sowohl das Sulfon aufgenommen, als auch das überschüssige übermangansaure Kali zerstört. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt eine farblose Kristallmasse zurück, die durch einmaliges Umkristallisieren voll-

kommen rein erhalten wird. Die Ausbeute betrug 25 % der Theorie.

Das neue Sulfon schmilzt bei 195°, bildet farblose, kleine Kristallnädelchen, die in Wasser unlöslich sind, sich in Äther und Alkohol leicht lösen.

0,1012 g gaben 0,2321 g CO_2 und 0,0513 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_2S$:	Gefunden:
C	62,28	62,55 %
H	5,19	5,63 „.

Als Sulfid läßt sich Thiotolylanilin mit Jodmethyl vereinigen und bildet so das

Methyl-p-tolyl-p-amidophenylsulfinjodid,

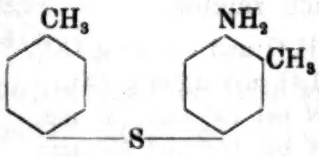
$$(CH_3)C_6H_4.S.C_6H_4NH_2$$
$$\diagup\!\diagdown$$
$$CH_3\ J$$

Die Bildung dieses Sulfinjodids bedurfte längere Zeit. Aus einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Thiotolylanilin und $1^1/_2$ Mol. Jodmethyl kristallisierte es nach Verlauf von drei Monaten aus und wird aus Alkohol umkristallisiert. Es sind bräunlichgelbe, stark glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 80°, die sich in Alkohol leicht lösen, schwerer in siedendem Wasser. Die Ausbeute war 50 % der Theorie. In absolutem Alkohol gelöst, gab das Sulfinjodid mit Silbernitrat einen schönen, blauen Niederschlag.

0,3149 g gaben 11,9 ccm N bei 21° und 757 mm.
0,1125 g gaben 0,0734 g AgJ.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}NSJ$:	Gefunden:
N	3,92	4,26 %
J	35,57	35,26 „.

2. Über p-Thiotolyl-o-toluidin,



$= C_{14}H_{15}NS.$

(Bearbeitet von **Ernst Meyer.**)

Die Darstellung dieser Base geschah auf gleiche Weise, wie die des Thiotolylanilins (S. 265 u. dies. Journ. 63, 178): p-Toluolsulfinsaures o-Toluidin wurde im Ölbad auf ca. 220° erhitzt, wobei ca. 12% Wasser und ca. 4% Toluidin (beides auf das angewandte Salz berechnet) überdestillierten. Die zurückbleibende rotviolette Schmelze wurde mit heißem Wasser extrahiert, um ihr p-toluolsulfonsaures o-Toluidin zu entziehen. Die mit Wasser erschöpfte Schmelze wurde dann weiter mit Salzsäure ausgekocht; aus der salzsauren Lösung wurden ca. 13% (auf das Ausgangsmaterial berechnet) an salzsaurem Salz der Base, zunächst noch stark verunreigt mit dem Farbstoff der Schmelze, erhalten. Durch Umkristallisieren aus Salzsäure mit Tierkohle wird das Salz ziemlich rein erhalten.

Die freie Base ist aus ihren Salzen durch Zerlegen mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien leicht zu gewinnen. Sie scheidet sich zunächst in schmierigen grauen Flocken, beim Erwärmen als bräunliches Öl ab, erstarrt aber, je nach der größeren oder geringeren Reinheit des angewandten Salzes, mehr oder weniger rasch und vollständig zu körnigen Massen von strahliger Struktur. Obgleich sie in fast allen organischen Solventien leicht, nur in Petroläther schwer löslich ist, gelang es erst nach langen Versuchen, sie durch Lösen in wenig trockenem Benzol und Versetzen der filtrierten Lösung mit Petroläther in guten Kristallen zu erhalten. Einzelne der beim Verdunsten der Lösung sich bildenden Kristalle zeigten, daß die Base in völlig reinem Zustande offenbar in farblos durchsichtigen, flachen Nadeln kristallisiert, die sich entweder zu büscheligen oder treppenförmigen Aggregaten zusammenlagern, mitunter aber auch zu kompakteren, prismenartigen Formen sich ausbilden; die Kristalle waren fast immer bräunlich gefärbt und hatten den Schmelzpunkt 48°—49°.

Ganz genaue Analysenwerte, besonders für Kohlenstoff, waren unter diesen Umständen kaum zu erwarten, wie dies die folgenden Analysen auch zeigten.

0,1152 g gaben 0,0722 g H_2O und 0,3048 g CO_2.
0,106 g gaben 0,0654 g H_2O und 0,283 g CO_2.
0,1764 g gaben 8,6 ccm N bei 15° und 757 mm.
0,1531 g gaben 8,4 ccm N bei 18° und 751 mm.
0,289 g gaben 0,290 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}NS$:	Gefunden: I.	II.
C	73,36	72,16	72,18 %
H	6,55	6,99	6,90 „
N	6,11	5,7	6,2 „
S	13,97	—	13,78 „.

Ein Gemisch von Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure wurde beim Zusatz der Base grün; bei schwachem Erhitzen machte sich dann ein scharfer chinonartiger Geruch bemerkbar, während minimale Mengen eines dunkel gefärbten Körpers sich abschieden. Diese Erscheinung, die übrigens auch bei Verwendung von Eisenchloridlösung in gleicher Weise auftrat, erinnert so sehr an die Chinonbildung bei p-substituierten Aminen, daß es wohl gerechtfertigt erscheint, daraus einen Schluß auf die p-Ständigkeit des Schwefelatoms zur Amidogruppe zu ziehen.

Beim Erwärmen der Base mit alkoholischem Kali und Chloroform tritt ein höchst durchdringender Geruch nach einem Isonitril auf.

I. Salze des Thiotolyl-o-toluidins.

Mit den verschiedensten Säuren bildet die Base normale Salze, die, soweit beobachtet, in Wasser schwer oder gar nicht löslich, in Alkohol oder Eisessig, besonders beim Kochen, leicht löslich sind. Beim Kochen mit Wasser zerfallen alle infolge der geringen Basizität des Thiotolyltoluidins in die Komponenten.

Das Chlorhydrat der Base, $C_{14}H_{15}NS.HCl$, ist ein weißes, sich allmählich rötlich färbendes Kristallpulver. Das Salz ist, besonders wenn es aus wäßrig verdünnten Lösungsmitteln erhalten wurde, immer dissoziiert; bei der analysierten Probe lag der Schmelzpunkt bei 212°.

0,1982 g gaben 0,1077 g H_2O und 0,4608 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,28	63,41 %
H	6,03	6,08 „ .

Das Chloroplatinat der Base bildete sich zwar als braungelbes Kristallpulver, hatte jedoch keine bestimmte Zusammensetzung.

Das Sulfat der Base, $[C_{14}H_{15}NS]_2.H_2SO_4$, wurde durch längeres Kochen des Chlorhydrates mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure erhalten; es kristallisiert aus der kochenden Lösung in silberglänzenden, schwach rosa gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 191°.

I 0,2186 g gaben 0,0885 g $BaSO_4$.
II. 0,1623 g gaben 0,0864 g H_2O und 0,3552 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	17,62	17,01 %
C	60,38	61,08 „
H	5,79	6,09 „ .

Die Schwefelsäurebestimmung wurde durch längeres Kochen des Sulfates mit Wasser ausgeführt. Beide Analysen zeigen übeinstimmend, daß das Salz ein wenig dissoziiert war.

Das Oxalat der Base, $[C_{14}H_{15}NS]_2.C_2H_2O_4$, wurde aus der ätherischen Lösung der Base durch Zufügen einer äquivalenten Menge wasserfreier, in Alkohol gelöster Oxalsäure erhalten. Aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, bildet das rot gefärbte Salz weiße, sich meistens rasch rosa färbende Nadeln, die den Schmelzpunkt 128° zeigen. Wenig höher erhitzt, zersetzt sich das Salz unter Abspaltung von Wasser und Bildung des weiter unten beschriebenen Oxamidderivates.

0,1299 g gaben 0,0616 g H_2O und 0,3106 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,64	65,21 %
H	5,88	5,82 „ .

Das Pikrat der Base kristallisiert aus einer heißen Eisessiglösung äquimolekularer Mengen von freier Base und Pikrinsäure in glänzenden goldgelben oder bronzefarbenen flachen Nadeln vom Schmelzp. 210° aus.

0,2506 g gaben 26,2 ccm N bei 10° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,25	12,41 %.

II. Säurederivate des p-Thio-o-tolyltoluidins.

Acetyl-p-thiotolyl-o-toluidin, $CH_3CO.NH.C_{14}H_{13}S$.

Zur Acetylierung wurde meist das salzsaue Salz in Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht. Das eben abgekühlte, dunkelgefärbte Reaktionsgemisch wurde in viel kaltes Wasser gegossen, der hierbei erhaltene, ebenfalls stark gefärbte Kristallbrei abgesaugt und mit wenig Äther gedeckt. Nachdem sich hierbei schon der größte Teil der verunreinigenden Schmieren im Äther gelöst hatte, wurden die nur noch wenig gefärbten Kristalle aus heißem Aceton unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. In reinem Zustande stellt das Acetylthiotoluidin farblos durchsichtige Prismen oder auch schiefwinklige Tafeln dar, die bei 135°—136° schmelzen und in Aceton, Alkohol oder Eisessig in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich, in Wasser, Äther, Benzol oder Ligroïn unlöslich sind.

I. 0,1023 g gaben 0,0605 g H_2O und 0,2670 g CO_2.
II. 0,1143 g gaben 0,0655 g H_2O und 0,2970 g CO_2.
III. 0,1833 g gaben 8,3 ccm N bei 12,5° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}NSO$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	70,76	71,18	70,87	—
H	6,31	6,62	6,39	—
N	5,18	—	—	5,25 %.

Bemerkenswert ist die große Beständigkeit der Verbindung gegen Alkalien selbst in alkoholischer Lösung; denn nach halbstündigem Kochen schied sich der größte Teil derselben unverändert in schönen Kristallen aus.

Benzoyl-p-thiotolyl-o-toluidin, $C_6H_5CO.NHC_{14}H_{13}S$.

Die Einführung des Benzoylradikals gelang am besten nach der von Deninger erprobten Reaktion: Die freie Base wurde in Pyridin gelöst, und die Lösung mit Benzoylchlorid in molekularem Verhältnis langsam versetzt. Das Gemisch erhitzte sich stark; nach einigem Stehen wurde es in Wasser

gegossen, wobei sich eine dunkle Schmiere abschied, die nach und nach erstarrte. Beim Waschen mit Äther hinterblieben weiße Kristalle, die zur völligen Reinigung aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurden.

Das Benzoylthiotolyltoluidin kristallisiert in farblosen Prismen vom Schmelzp. 133°; es ist löslich in Alkohol Aceton, Benzol oder Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Ligroïn oder Petroläther.

0,1234 g gaben 0,0647 g H_2O und 0,3338 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,62	75,49 %
H	5,74	6,0 „.

p-Thiotolyl-o-tolyl-Oxamäthan,

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CONHC_{14}H_{13}S \end{matrix}$$

Die freie Base wurde fein gepulvert mit Oxalester in nicht zu großem Überschuß übergossen. Sofort bildete sich ein steifer Kristallbrei, der mit der überschüssigen Flüssigkeit gut durchgearbeitet und schließlich durch Absaugen von derselben befreit wurde. Längeres Erwärmen des Reaktionsgemisches erschien für die Ausbeute schädlich, da auf diese Weise ein größerer oder geringerer Teil des Oxamäthanderivates in das unten beschriebene Oxamidderivat übergeht. Beim Mangel an Oxalester macht sich der gleiche Nachteil bemerkbar; doch ist auch ein zu großer Überschuß desselben zu vermeiden, da das Oxamäthanderivat sich darin löst und wegen der mitgelösten Schmieren nicht oder nur mühsam wiedergewonnen werden kann.

Das Kristallpulver wurde in Benzol mit Tierkohle gekocht, die farblose heiße Lösung in Petroläther einfiltriert. Die hierbei sofort ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden nochmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert, um geringe Mengen des Oxamidderivates zu entfernen.

Der reine Körper bildet schöne farblose durchsichtige, bei 113°—114° schmelzende Täfelchen von der Gestalt symmetrisch ausgebildeter Sechsecke, die mitunter langgestreckt sind, daß sie makroskopisch als flache Nadeln erscheinen.

0,1488 g gaben 0,0817 g H_2O und 0,3564 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,61	65,32 %
H	5,81	6,14 „.

Thiotolyl-o-tolyl-Phenyloxamid,

$$\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ | \\ CONHC_{14}H_{13}S \end{matrix},$$

entsteht aus dem Oxamäthanderivat der Base durch Erhitzen mit einem geringen Überschuß von Anilin unter Entweichen von Alkohol. Der erkaltete Rückstand mit wenig kaltem Alkohol übergossen, hinterließ ein grauweißes Pulver, welches in Eisessig (mit Tierkohle) gelöst, in viel Äther filtriert wurde. So scheidet sich der Körper in fast reinweißen, seideglänzenden flachen Nadeln von 238° Schmelzp. ab; er ist leicht löslich in heißem Eisessig oder Benzol, in allen übrigen Solventien schwer oder gar nicht löslich.

0,1233 g gaben 0,0601 g H_2O und 0,3090 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,16	69,94 %
H	5,36	5,58 „.

Di-Thiotolyl-o-tolyl-Oxamid,

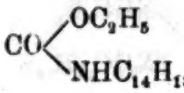
$$\begin{matrix} CONHC_{14}H_{13}S \\ | \\ CONHC_{14}H_{13}S \end{matrix}.$$

Beim Zusammenschmelzen der freien Base mit ihrem Oxamäthanderivat in äquimolekularen Mengen tritt bei ca. 180° Alkohol aus, und es bleibt ein nach dem Erkalten kristallinischer Rückstand, der mit Alkohol gewaschen wird; aus der mit Tierkohle behandelten Eisessiglösung scheidet er sich durch Zusatz von Äther in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 198°—199° ab.

0,1082 g Substanz gaben 0,0553 g H_2O und 0,2783 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,25	70,08 %
H	5,51	5,72 „.

Thiotolyl-o-tolyl-Urethan,

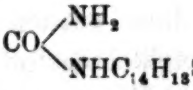


Die ätherische Lösung der Base wurde mit Chlorkohlensäureäthylester und Sodalösung kräftig geschüttelt; das Filtrat lieferte weiße Nadeln, die aus einer mit Petroläther versetzten ätherischen Lösung rein gewonnen wurden. Das so erhaltene Urethan ist löslich in Alkohol, Äther oder Ligroïn, unlöslich in Petroläther; es bildet farblose, lange Prismen vom Schmelzpunkt 81°.

0,1479 g gaben 0,0843 g H_2O und 0,3664 g CO_2.
0,1067 g gaben 0,0615 g H_2O und 0,2650 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	67,72	67,57	67,74 %
H	6,36	6,38	6,44 „.

Thiotolyl-o-tolyl-Harnstoff,



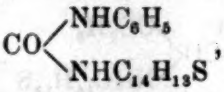
Das salzsaure Salz der Base wurde in heißer Eisessiglösung mit einer äquimolekularen Menge von Kaliumcyanat versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach einiger Zeit in kaltes Wasser gegossen und lieferte dabei eine dunkel gefärbte Fällung, die abgesaugt und in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht wurde.

Das Harnstoffderivat kristallisiert aus Alkohol in weißen seideglänzenden flachen Nadeln (Schmelzp. 175°), die sich in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther oder Eisessig lösen.

0,1200 g gaben 0,2930 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.
0,1166 g gaben 0,283 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.
0,2387 g gaben 20,4 ccm N bei 8,5° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:		
C	66,11	66,6	65,9	—
H	5,92	6,1	5,9	—
N	10,31	—	—	10,25 %.

Thiotolyl-o-tolyl-Phenylharnstoff,



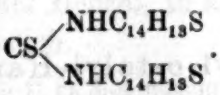
entsteht durch Vereinigung gleicher Moleküle der Base und von Carbanil in ätherischer Lösung.

Nach längerem Stehen schieden sich durchsichtige flache Kristalle ab, die beim mehrfachen Behandeln mit Alkohol und Tierkohle weiße Nadeln (Schmelzp. 187°) lieferten, sich in Alkohol, Eisessig oder Aceton, nicht aber in Petroläther, Benzol, Äther oder Ligroïn lösen.

0,1784 g gaben 0,0952 g H_2O und 0,4699 g CO_2.
0,1072 g gaben 0,0579 g H_2O und 0,2836 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	72,35	71,84	72,15 %
H	5,79	5,97	6,02 „ .

Di-Thiotolyl-o-tolyl-Thioharnstoff,



Zwei Moleküle der Base wurden in ätherischer Lösung mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff versetzt; zu dem Gemisch wurde ca. ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd in 3 prozent Lösung zugefügt (nach v. Braun[1]). Nach längerem Stehen unter gelegentlichem Umschütteln erstarrte das zuersst schmierige Reaktionsprodukt zu einem dicken Kristallbrei, der abgesaugt und zuerst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit sehr wenig kaltem Alkohol gewaschen, schließlich mit Alkohol und Tierkohle gekocht wurde, um den Körper völlig rein zu erhalten. Dieser Thioharnstoff bildet feine weiße Nadeln vom Schmelzp. 151°, löst sich in Alkohol, Aceton, Benzol oder Eisessig beim Kochen leicht, in Äther schwer, in Ligroin oder Petroläther gar nicht.

0,1211 g gaben 0,0617 g H_2O und 0,310 g CO_2.
0,178 g gaben 0,0923 g H_2O und 0,453 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	69,6	69,81	69,53 %
H	5,64	5,7	5,8 „ .

[1]) Ber. 35, 2726.

Thiotolyl-o-tolyl-Phenylthioharnstoff,

$$CS\begin{matrix}NHC_{14}H_{13}S\\NHC_6H_5\end{matrix}.$$

Eine ätherische Lösung der Base wurde mit Phenylsenföl in äquivalenter Menge versetzt; nach einigem Stehen schied sich eine dunkelgefärbte Kristallkruste ab, welche durch wiederholtes Kochen mit Aceton und Tierkohle den Phenylthioharnstoff rein lieferte: durchsichtige Prismen oder weiße Nadeln, die bei 143° schmelzen, in Alkohol, Eisessig oder Aceton beim Kochen leicht, in Benzol schwer, in Äther, Petroläther oder Ligroïn unlöslich sind.

0,1376 g gaben 0,0703 g H_2O und 0,3478 g CO_2.
0,2675 g gaben 18,3 ccm N bei 15,5° und 748,5 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,23	68,94 %
H	5,49	5,49 „
N	7,69	7,87 „.

III. p-Thiotolyl-o-toluidin und Aldehyde.

Die Einwirkung aliphatischer Aldehyde auf das Thiotolyl-m-toluidin wurde nach einigen ergebnislosen Versuchen nicht weiter untersucht. Überraschend dagegen war das Ergebnis der Einwirkung aromatischer Aldehyde auf dasselbe. Die freie Base reagierte weder in alkoholischer noch ätherischer noch in Eisessiglösung mit den verwendeten Aldehyden unter Bildung greifbarer Produkte.

Als nun im Hinblick auf die leichte Dissoziierbarkeit der Salze des Thiotolyltoluidins das salzsaure Salz desselben in Alkohol oder Eisessig mit der berechneten Menge des Aldehyds versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbad gekocht wurde, schieden sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches oder beim Eingießen desselben in viel Äther schöne Kristalle von durchaus einheitlichem Aussehen in großer Menge ab. Bei näherer Untersuchung zeigte sich zunächst, daß die Schmelzpunkte aller so erhaltenen Verbindungen weit über denen ähnlicher, bereits bekannter Verbindungen lagen; ferner ergab schon die qualitative Probe einen Chlorgehalt, der nicht nur von Verunreinigungen herrühren konnte.

In der Tat ergab sich unter diesen Versuchsbedingungen die Bildung von Salzsäure-Additionsprodukten, die in Wasser unlöslich sind, in Alkohol, Toluol, Eisessig aber sich leicht lösen.

Der Versuch mit Benzaldehyd ergab stark verfilzte Nadeln, die trotz wiederholter Reinigungsversuche sich immer wieder schwach bläulich anfärbten. Aus Alkohol kristallisierte der Körper in schönen Prismen vom Schmelzp. 204°.

0,1883 g gaben 0,1028 g H_2O und 0,4899 g CO_2.

	Berechnet für $C_6H_5CH:NC_{14}H_{12}S + HCl$:	Gefunden:
C	71,25	70,96 %
H	5,7	6,11 „.

Salicylaldehyd lieferte prächtige goldgelbe flache Nadeln, die bei 203° schmolzen.

0,1042 g gaben 0,0518 g H_2O und 0,2575 g CO_2.
0,1094 g gaben 0,0591 g H_2O und 0,2723 g CO_2.
0,2080 g gaben 6,9 ccm N bei 15° und 756 mm.
0,2293 g gaben 0,1428 g $BaSO_4$ und 0,0909 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_4.OH.CH:NC_{14}H_{12}S + HCl$:	Gefunden:	
C	68,16	67,4	67,88 %
H	5,45	5,56	6,0 „
N	3,80	—	3,87 „
Cl	9,59	—	9,8 „
S	8,67	—	8,55 „.

Mit Zimmtaldehyd wurden schön ziegelrot gefärbte Blättchen bezw. flache Nädelchen vom Schmelzp. 171° erhalten.

0,1118 g gaben 0,0613 g H_2O und 0,2968 g CO_2.
0,190 g gaben 0,1144 g $BaSO_4$ und 0,073 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_5CH:CH.CH:NC_{14}H_{12}S + HCl$:	Gefunden:
C	72,69	72,4 %
H	5,84	6,13 „
Cl	9,34	9,5 „
S	8,44	8,27 „.

Vanillin lieferte ein zuerst gelb gefärbtes Produkt; durch Eingießen der alkoholischen Lösung in viel Äther resultierten jedoch schließlich weiße, leicht violett gefärbte Nädelchen vom Schmelzp. 200°.

0,1549 g gaben 0,0785 g H_2O und 0,3738 g CO_2.

	Berechnet für $C_6H_3.OCH_3.OH.CH:NC_{14}H_{13}S + HCl$:	Gefunden:
C	66,05	65,81 %
H	5,55	5,67 „.

Piperonal lieferte feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 210°.

0,1034 g gaben 0,0504 g H_2O und 0,2503 g CO_2.

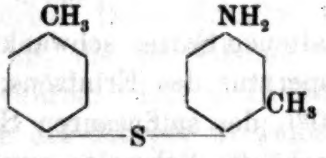
	Berechnet:	Gefunden:
	$CH_2O_2.C_6H_3CH:NC_{15}H_{13}S + HCl$:	
C	66,38	66,02 %
H	5,07	5,45 „.

Zahlreiche Versuche, das p-Thiotolyl-m-toluidin zu diazotieren und es dann mit Resorcin, β-Naphtolsulfosäure (Schäffer) zu kuppeln, lieferten Farbstoffe ähnlich denen aus p-Thiotolylanilin, doch konnten sie nicht analysenrein gewonnen werden. Auch die Bildung von Analogen des Diazoamidobenzols wurde beobachtet, ohne jedoch diese Körper in reinem Zustande erhalten zu können.

In gleicher Weise ergebnislos verliefen die Versuche, durch Oxydation der Base, bezw. ihres Acetylderivates ein Sulfoxyd oder Sulfon darzustellen, sowie eine Anlagerung von Jodmethyl zu erzielen, wie solche Reaktionen mit dem p-Thiotolylanilin gelungen waren (vgl. S. 276 flg.).

---

3. Über das p-Thiotolyl-m-toluidin,



$= C_{14}H_{13}NS$.

(Bearbeitet von **E. Meyer.**)

Zu seiner Darstellung diente das

p-toluolsulfinsaure m-Toluidin, $C_7H_7SO_2H.C_7H_7NH_2$.

156 g p-Toluolsulfinsäure wurden in Äther fein suspendiert und unter Umrühren langsam mit 107 g m-Toluidin versetzt;

unter Erwärmung bildete sich eine krümelige Masse, die nach Erneuerung des reichlich verdampften Äthers mit einem Pistill gut durchgearbeitet wurde. Das abgesaugte Salz löst sich in Wasser, Alkohol und Benzol; aus letzteren beiden Lösungen läßt es sich durch Äther bezw. Petroläther ausfällen; es bildet weiße, sich leicht rosa färbende Nadeln vom Schmelzp. 119°. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt es gegen 150° Gas zu entwickeln, bei ca. 170° färbt sich die Schmelze violett; bei ca. 200° tritt lebhaftere Zersetzung ein, bis bei ca. 240° eine schwarze Masse zurückbleibt. Dieser Schmelzprozeß wurde nun in größerem Maßstabe im Ölbade ausgeführt. Nach mehreren Versuchen erwies es sich am vorteilhaftesten, die Temperatur der Schmelze nicht wesentlich über 190°—200° steigen zu lassen, weil tiefergehende Zersetzung eintritt. Bei normalem Verlauf gehen wesentlich nur Wasser und m-Toluidin (etwa 8%) über, welch letzteres nach Beendigung der Reaktion leicht durch Einleiten von Dampf zu entfernen ist.

Die blauviolette schmierige Masse gibt beim Erschöpfen mit siedendem Wasser wesentlich das bei der Reaktion gebildete p-toluolsulfonsaure m-Toluidin ab, welches durch Umkristallisieren gereinigt, je nach der Konzentration der Lösung in weißen Nadeln oder kurzen, derben Prismen vom Schmelzp. 161° erhalten wird.

0,1200 g gaben 0,068 g H_2O und 0,2642 g CO_2.
0,6360 g gaben 27 ccm N bei 14° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,17	60,05 %
H	6,13	6,34 „
N	5,03	4,98 „.

Die Menge des erhaltenen Salzes schwankte sehr je nach der Dauer und der Temperatur des Erhitzens; im Mittel betrug die Ausbeute ca. 10% des sulfinsauren Salzes.

Die mit Wasser erschöpfte Schmelze wurde nun wiederholt mit mäßig konzentrierter Salzsäure, zuletzt mit ebensolcher Schwefelsäure erwärmt; die heißen Lösungen wurden jedesmal durch vorsichtiges Dekantieren von der Schmelze getrennt und zur Kristallisation gebracht. Der blaue Farbstoff, der als Hauptprodukt des Schmelzprozesses zurückblieb, ließ sich nicht rein gewinnen, erwies sich auch als wenig echt.

Die dekantierten, sauren Lösungen schieden schon bei geringem Abkühlen schwerlösliche Blättchen oder Flocken ab, die als salzsaures bezw. schwefelsaures Salz der gesuchten Base zu betrachten waren. Die Ausbeute an diesen Salzen betrug nur gegen 10%; ihre Menge wurde durch ein umständliches Reinigungsverfahren noch verringert; sie wurden mit Äther gewaschen, aus wäßrig verdünnter heißer Salzsäure (mittels Tierkohle und Zinkstaub) umkristallisiert.

Von den beiden Salzen des Thiotolyl-m-Toluidins ist nur zu bemerken, daß das Chlorhydrat rötlichweiße Nädelchen bildet, die nur vorübergehend rein weiß zu erhalten sind; es ist außerordentlich schwer löslich selbst in konzentrierter Salzsäure, leichter in Alkohol oder Eisessig. Durch Wasser wird es noch leichter dissoziiert, als das Chlorhydrat der o-Base, nämlich schon in der Kälte.

Das Sulfat, entweder durch Auskochen der Schmelze mit Schwefelsäure oder durch Kochen des Chlorhydrats mit Schwefelsäure erhalten, bildet rötlichweiße Blättchen von 196° Schmelzpunkt. Es ist etwas leichter in Säuren löslich als das Chlorhydrat.

Um die Anwesenheit der gesuchten Base in den Salzen bestimmter nachzuweisen, wurden einige ihrer Abkömmlinge dargestellt.

Einwirkung von Oxalester auf das Thiotolyl-m-toluidin.

Die durch Schütteln des schwefelsauren Salzes mit Sodalösung in Freiheit gesetzte Base wurde in wenig Alkohol gelöst und mit etwas überschüssigem Oxalester einige Zeit im Wasserbad digerirt. Beim Erkalten schieden sich rechteckige, flache Nadeln ab, die in Alkohol auch beim Kochen sehr schwer löslich waren. Durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, wurde der Körper in weißen, atlasglänzenden Blättchen (Schmelzp. 207°) erhalten.

Nach der Analyse desselben lag hier das

Di-Thiotolyl-m-tolyl-Oxamid,

$$\begin{matrix} CONH.C_{14}H_{13}S \\ | \\ CONH.C_{14}H_{13}S \end{matrix}$$

vor.

0,100 g lieferten 0,0527 g H_2O und 0,2564 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,25	69,93 %
H	5,51	5,90 „ .

Während von diesem Körper bei jedem Ansatz nur geringe Mengen erhalten wurden, ergaben die Mutterlaugen beim Verdunsten größere Mengen eines in derben Kristallen sich bildenden Körpers, der am reinsten aus Benzol durch Zusatz von Petroläther zu erhalten war. Er bildete Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 113°, in Alkohol, Äther oder Eisessig löslich. Es handelt sich hier um das p-Thiotolyl-m-tolyloxamäthan:

$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.NH.C_{14}H_{13}S \end{matrix}$$

0,1308 g gaben 0,0729 g H_2O und 0,3133 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,61	65,33 %
H	5,81	6,24 „ .

Einwirkung von Carbanil auf Thiotolyl-m-toluidin.

Das Sulfat der Base wurde mit Sodalösung und Äther geschüttelt; der Äther nahm unter Braunfärbung die freie Base auf; die ätherische Lösung wurde mit Ätzkalk getrocknet und nach vorsichtigem Dekantieren mit Carbanil versetzt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb eine noch durch Carbanil und bräunliche Schmieren verunreinigte Kristallmasse, die sich schon beim Absaugen durch Decken mit wenig alkoholfreiem Äther, sodann durch Umkristallisieren aus Alkohol (und Tierkohle) reinigen ließ.

Der

Thiotolyl-m-tolyl-Phenylharnstoff,

$$CO\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NHC_{14}H_{13}S \end{matrix},$$

bildet weiße, sich leicht wieder rosa färbende Nadeln vom Schmelzp. 227°, ist in heißem Alkohol oder Äther nicht leicht, in den kalten Lösungsmitteln schwer löslich.

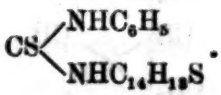
0,2491 g gaben 18,3 ccm N bei 22° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,06	8,3 %.

Einwirkung von Phenylsenföl auf p-Thiotolyl-m-toluidin.

Die, wie oben aus dem Sulfat der Base gewonnene ätherische Lösung wurde mit Phenilsenföl versetzt, und das Produkt ähnlich, wie das vorher beschriebene, gereinigt; es kristallisiert aus Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Benzol u. s. w. sehr schwierig aus, hat den Schmelzp. 147°, und ist nach der Stickstoffbestimmung der erwartete

Thiotolyl-m-tolyl-Phenylthioharnstoff,



0,1458 g gaben 10,3 ccm N bei 22° und 758 mm.

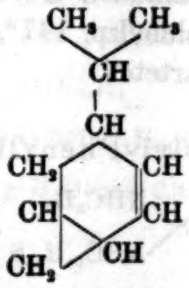
	Berechnet:	Gefunden:
N	7,69	7,98 %.

Zur Chemie des Phellandrens;

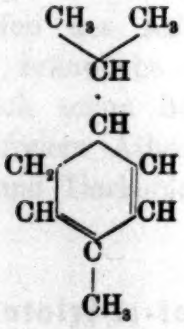
von

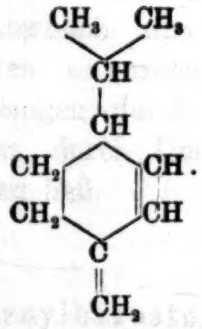
J. Kondakow.

Dem Phellandren wurde von Wallach bekanntlich folgende Formel gegeben:



welche gegenwärtig nach der Untersuchung von Semmler[1]) als wenig wahrscheinlich zu betrachten ist. Semmler hält auf Grund der Untersuchungen von Oxydationsprodukten des Rohphellandrens aus dem Eukalyptusöl es für ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe des normalen und Pseudophellandrens, wobei das erstere vorherrscht und gibt ihnen folgende Konstitution:





Um diese Schlüsse zu prüfen, haben wir den Einblick auf eine andere Weise zu gewinnen gesucht, auf die ich längst meine Aufmerksamkeit gelenkt habe: es ist das die Umwand-

[1]) Ber. 36, 1749 (1903).

lung des Carvomenthens in Phellandren, welches bekanntlich mit den Carvomentholderivaten und mit dem Carvomenthen selbst in Verbindung steht, wie es unlängst von Semmler[1] selbst gezeigt wurde, indem er durch Reduktion des Chlorwasserstofflimonens und Phellandrens ein Carvomenthen erhielt.

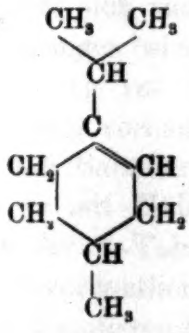
Die Möglichkeit der Umwandlung des Carvomenthens aus dem tertiären Carvomenthol in das Phellandren ist um so wahrscheinlicher, als das Menthomenthen schon längst in das Isomere des normalen Phellandrens umgewandelt ist. So hat Berkenheim[2]) aus dem Dibromid des Menthomenthens durch Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoffsäure einen Kohlenwasserstoff erhalten

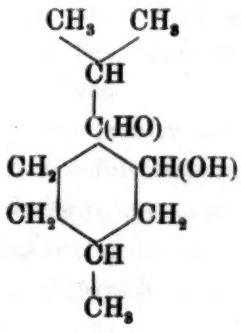
von der Siedetemperatur 174°—176°, $d_0^\circ = 0{,}8540$; $d_{18}^\circ = 0{,}8408$,

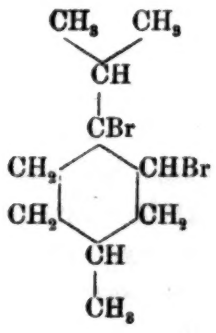
der dem Limonen sehr ähnlich war.

Weiter ist augenscheinlich dieser Kohlenwasserstoff von Kramer[3]) durch Dehydratation des Menthols erhalten worden. Endlich ist ein dem Berkenheimschen Kohlenwasserstoff sehr ähnlicher von Tolloczko[4]) durch Dehydratation des Menthylglykols erhalten worden.

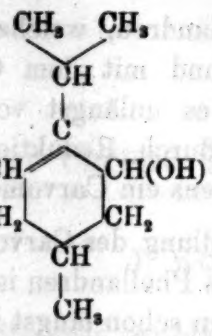
Da die Konstitution aller dieser Verbindungen festgestellt ist, so muß der Kohlenwasserstoff, welcher aus ihnen erhalten wird, isomer sein mit dem Phellandren:

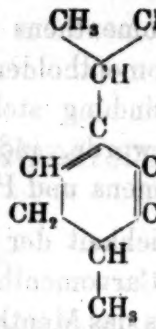






[1]) Ber. **36**, 1033 (1903).
[2]) Ber. **25**, 688 (1892).
[3]) Amer. Chem. Journ. **18**, Nr. 9 (1896).
[4]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **29**, 56 (1897).





Ich hoffe, daß die anderen Forscher mir die Möglichkeit lassen werden, den Übergang des Carvomenthens zum Phellandren zu verwirklichen.

9. Juli 1903.

Über die Darstellung eines neuen, sehr empfindlichen Indikators aus m-Toluidin;

von

J. Tröger und W. Hille.

(Mittheilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Gelegentlich unserer Versuche, die m-Toluolsulfinsäure, $C_7H_7SO_2H$, nach der bekannten Methode von Gattermann aus m-Toluidin zu bereiten, machten wir, als zur Diazotierung des Amidokörpers ein nicht allzu großer Säureüberschuß verwendet worden war, die auffallende Beobachtung, daß beim nachträglichen Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure in die saure Diazolösung sehr bald eine Rotfärbung und schließlich eine stark voluminöse Abscheidung eines roten Körpers eintrat. Anfangs glaubten wir natürlich, es handle sich bei diesem roten Körper um eine Diazoamidoverbindung, die aus Mangel an Säure aus dem Diazokörper durch Umsetzung mit unverändertem Amin hätte entstehen können. Diese Annahme fand sich jedoch nicht bestätigt, sondern es zeigte sich vielmehr, als die Versuche unter wechselnden Bedingungen wiederholt wurden, daß eine außerordentlich große Neigung zur Bildung dieses roten Körpers auch in einer Lösung vorhanden ist, die relativ viel überschüssige Mineralsäure (Salzsäure oder Schwefelsäure) aufweist und daß man nur dann mit Hülfe der bekannten Gattermannschen Methode zu der m-Toluolsulfinsäure gelangen kann, wenn man einen außerordentlich großen Säureüberschuß von vornherein in der zu diazotierenden Aminlösung zugegen sein läßt. Daß es unter solchen Umständen gelingt, die genannte Sulfinsäure, wenn auch in mäßiger Ausbeute zu bereiten, beweisen entsprechende Versuche, die in völlig abgeschlossener Form vorliegen und über die an späterer Stelle berichtet werden wird. Um nun zu dem oben erwähnten Körper zu gelangen, braucht man nur das m-Toluidin in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung

zu diazotieren und in die gut gekühlte Diazolösung schweflige Säure einzuleiten. Bereits nach kurzem Einleiten erfolgt dann eine Rotfärbung der Flüssigkeit, deren Intensität zunimmt, indem gleichzeitig ein blutroter Körper zur Abscheidung gelangt, dessen Menge sich beim fortgesetzten Einleiten so stark vermehrt, daß das ganze Gefäß schließlich mit einem dicken Brei dieses Körpers erfüllt ist. Die Bildung dieses roten Produktes erfolgt auch, wenn man eine kalte Diazolösung vom m-Tolylidin mit wäßriger schwefliger Säure versetzt. Es treten dann ganz dieselben Erscheinungen auf, die von uns oben beschrieben sind. Wir glaubten anfangs, es handle sich bei dem roten Körper um ein sog. Sulfazid, das durch ein Nebenprodukt vielleicht gefärbt sein könnte, eine Annahme, die bei genauerer Prüfung sich jedoch nicht bestätigte. Bereits W. Königs[1]) beschreibt ein solches Sulfazid, $C_6H_5NH.NH.SO_2C_6H_5$, das er erhielt, als er eine Lösung von Diazobenzolchlorid oder -sulfat mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von schwefliger Säure versetzte. Es blieb hierbei die Flüssigkeit erst vollkommen klar und farblos, dann trat Rotfärbung ein und nach einigem Stehen in der Kälte begann die Abscheidung von voluminösen Flocken. Dieses Produkt ist jedoch nur oberflächlich gefärbt und läßt sich aus dem Chloroformauszuge durch Petroläther in Form farbloser Blättchen isolieren. Wir haben diesen Versuch von Königs wiederholt und konnten dessen Angaben bezüglich der Bildung dieses Körpers bestätigen. Über solche Sulfazide sowie über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazosalze in saurer Lösung liegen noch weitere Arbeiten von anderen Forschern vor. Es seien von diesen nur erwähnt diejenigen von H. Limpricht[2]), Wiesinger[3]) und Escales[4]), sowie eine auf die Sulfazidkonstitution bezügliche Arbeit von E. Fischer.[5]) Wir sahen sehr bald ein, daß es mit der Bildung dieses roten Farbstoffes eine eigene Bewandnis haben müsse und daß es vermutlich gerade das von uns als Ausgangsmaterial angewandte m-Toluidin ist, welches ein von den sonstigen bisher in dieser Richtung untersuchten aromatischen Aminen abweichendes Ver-

[1]) Ber. 10, 1537. [2]) Das. 20, 1238.
[3]) Ber. 10, 1715. [4]) Das. 18, 893.
[5]) Ann. Chem. 190, 12.

halten zeigt. Der Eine von uns hat wiederholt die bekannte Gattermannsche Sulfinsäuresynthese, die doch im Grunde auf das von uns angewandte Darstellungsverfahren des roten Farbstoffes hinausführt, angewandt, ohne eine derartige Beobachtung gemacht zu haben und auch Gattermann selbst scheint auf eine ähnliche Beobachtung nicht gestoßen zu sein. Allerdings pflegt Gattermann bei der Diazotierung des Amins mit einem recht beträchtlichen Säureüberschuß zu arbeiten und durch einen solchen läßt sich allerdings, wie wir in einer anderen größeren Arbeit zeigen werden, auch die Bildung der m-Toluolsulfinsäure, wenn auch nur in schlechter Aubeute, ermöglichen.

Der gewöhnliche Weg, den wir nun zur Bereitung des roten Körpers einschlugen, bestand darin, daß wir m-Toluidin in der üblichen Weise in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotierten und in diese Diazolösung, die keinen allzu großen Säureüberschuß enthalten durfte, unter Kühlung mit Eis schweflige Säure in Gasform einleiteten. Das Ganze blieb dann 1—2 Stunden lang unter Kühlung stehen und wurde nach dieser Zeit der blutrote voluminöse Niederschlag abfiltriert. Dieses Filtrieren und Auswaschen des erwähnten roten Niederschlages bereitet viele Schwierigkeiten, da sehr bald die Filterporen sich verstopfen, es läßt sich daher das Reaktionsprodukt nur schwierig von der Mutterlauge trennen. Am besten sammelt man, wenn es sich um große Mengen des Körpers handelt, denselben auf mehreren Filtern, wäscht gut aus und bringt die stark wasserhaltige rote amorphe voluminöse Masse auf Tonplatten. Durch längeres Liegen an der Luft, Zerdrücken der Stücke und schließliches Aufbewahren der lufttrockenen fein zerriebenen Substanz im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure gelangt man so zu einem blutroten Körper, der jedoch meist nicht ganz analysenrein zu sein pflegt. Es enthält dieser Körper zuweilen geringe Mengen weißer Kristalle, von denen man ihn durch wiederholtes Auskochen mit Wasser vor dem Trocknen befreien kann. Auch phenolartige Stoffe können den Körper verunreinigen, vor allem aber mechanisch festgehaltenes Wasser, das man nur durch gründliches Trocknen, nicht aber durch Erhitzen im Luftbade beseitigen kann, da der rote Körper oft

schon gegen 100° eine Zersetzung erfährt. Diese Schwierigkeiten, die wir anfangs bei der Reingewinnung des roten Körpers zu überwinden hatten, sowie die schwankenden Analysenwerte des zuweilen schwer verbrennlichen Körpers haben uns lange irre geführt und uns den Einblick in die Konstitution des Körpers erschwert. So fanden wir anfangs meist den Kohlenstoffgehalt zu 46%—47%, während der Kohlenstoffgehalt 52,5% betragen soll. Daß es aber trotz alledem möglich ist, nach dem obigen Verfahren direkt zu einem reinen Körper zu gelangen, wenn man wiederholt das Reaktionsprodukt mit Wasser auskocht und dann in der besprochenen Weise trocknet, mögen die nachstehend verzeichneten Analysen, die mit Produkten verschiedener Herkunft ausgeführt sind, beweisen. Es mag an dieser Stelle auf die Anführung all der vergeblichen Versuche verzichtet sein, die wir anfangs zur Reinigung benutzten, und hier nur die glatteste und einfachste Methode angeführt sein, die es uns ermöglichte, den roten Körper in gut kristallisierter Form zu erhalten. In dem genannten Körper liegt nämlich eine Sulfosäure vor, die als starke Säure leicht mit Basen unter Bildung von Salzen reagiert. Von allen Salzen eignet sich am besten zur Reinigung das Kaliumsalz, das wir anfangs mit Pottasche, später aber durch Umsetzung mit Kaliumacetat bereiteten. Übergießt man den roten, durch Auskochen mit Wasser gereinigten Körper mit einer konzentrierten warmen wäßrigen Lösung von essigsaurem Kalium und vollendet eventuell durch ganz gelindes Erwärmen die Umsetzung, so ist die rote Farbe des Körpers verschwunden und das dunkelgelbe Kaliumsalz ist entstanden, das in Wasser relativ schwer löslich ist und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wird. War der rote Körper nicht ganz frei von phenolartigen Beimengungen, so bleiben diese beim Filtrieren der Kalisalzlösung als geringe harzige Bestandteile auf dem Filter zurück. Wollte man nunmehr durch Ansäuern der Kaliumsalzlösung mit Mineralsäure die freie Sulfonsäure zur Abscheidung bringen, so hätte man dieselben oben geschilderten Schwierigkeiten wieder zu überwinden, da in diesem Falle die Sulfonsäure wieder voluminös ausfallen würde. Läßt man jedoch das Kaliumsalz erst auskristallisieren, filtriert es ab, trocknet es an der Luft und trägt es dann in

verdünnte Salzsäure ein, so erhält man sofort die freie Sulfonsäure in gut kristallisierter Form, die sich ohne jede Schwierigkeit filtrieren und bis zum Verschwinden der Salzsäure auswaschen läßt. Die Umwandlung des in federförmig verzweigten Nadeln kristallisierenden Kaliumsalzes in die in rubinroten prismatischen Nadeln kristallisierende Sulfonsäure läßt sich schön unter dem Mikroskope erkennen, wenn man eine Spur des Salzes mit einem Tropfen Salzsäure in Berührung bringt. Die in obiger Weise kristallinisch gewonnene Sulfonsäure zeigt allerdings jetzt eine dunkelrotviolette, zuweilen sogar etwas grünliche Farbe, eine Erscheinung, die an die bekannten Fuchsinkristalle erinnert. Daß aber trotz dieser Oberflächenfärbung der Kristalle der ursprüngliche Körper vorliegt, ergibt sich daraus, daß beim Verreiben solcher Kristalle die blutrote Farbe wieder erscheint und daß nach dem Auflösen des kristallinischen Körpers in Alkali beim nachherigen Ansäuern die Abscheidung des blutroten Körpers, allerdings in amorpher Form, wieder eintritt. In den Alkalisalzen der erwähnten Sulfonsäure liegt nun ein höchst empfindlicher Indikator vor, der in seinen Eigenschaften und auch wohl in der Färbung der freien Sulfonsäure dem bekannten Helianthin, $C_6H_4(SO_3H)N_2.C_6H_4N(CH_3)_2$, gleicht, was Empfindlichkeit anbelangt, dieses aber noch übertrifft.

Nachstehend mögen Analysen des roten Körpers von verschiedener Darstellung in amorpher und kristallisierter Form Platz finden.

I. 0,1884 g Substanz des durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers gaben 0,3653 g CO_2, entsprechend 0,09963 g C = 52,88 % C und 0,0848 g H_2O, entspr. 0,00942 g H = 5,01 % H.

II. 0,1737 g Substanz, von anderer Darstellungsweise, analog gereinigt, gaben 0,3390 g CO_2, entsprechend 0,09245 g C = 53,23 % C und 0,0790 g H_2O, entspr. 0,00877 g = 5,05 % H.

III. 0,1861 g Substanz (dieselbe wie bei II.) gaben 0,3632 g CO_2, entspr. 0,09905 g C = 53,23 % C und 0,0890 g H_2O, entspr. 0,0099 g H = 5,31 % H.

IV. 0,1218 g Substanz, in kristallisiertem Zustande, aus dem kristallinischen Kaliumsalze bereitet, gaben 0,2325 g CO_2, entsprechend 0,06341 g C = 52,06 % und 0,0585 g H_2O, entsprechend 0,0065 g H = 5,34 % H.

V. 0,1139 g der kristallinischen Substanz (dieselbe wie bei IV.) gaben 0,2173 g CO_2, entspr. 0,05926 g C = 52,03 % C und 0,0518 g H_2O, entspr. 0,00575 g H = 5,05 % H.

VI. 0,1238 g Substanz (kristallisiert, von anderer Darstellung) gaben 0,2393 g CO_2, entsprechend 0,065264 g C = 52,72 % C und 0,0586 g H_2O, entspr. 0,0065 g H = 5,23 % H.

VII. 0,0793 g Substanz gaben 12,2 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 750 mm Druck = 17,15 % N.

VIII. 0,0822 g Substanz gaben 12,8 ccm Stickstoff bei 24° und 746 mm = 17,13 % N.

IX. 0,0687 g Substanz gaben 10,5 ccm Stickstoff bei 21° und 749 mm = 17,14 % N.

X. 0,2047 g Substanz gaben nach Carius 0,1636 g $BaSO_4$, entspr. 0,0225 g S = 10,99 % S.

XI. 0,1881 g Substanz gaben 0,1420 g $BaSO_4$ = 0,0195 g S = 10,37 % S.

XII. 0,2202 g Substanz gaben 0,1586 g $BaSO_4$, entspr. 0,0218 g S = 9,90 % S.

Die in VII., VIII. und IX. angeführten Stickstoffbestimmungen wurden sowohl mit dem gereinigten Rohprodukte als auch mit der kristallisierten Substanz ausgeführt. Bei den Schwefelbestimmungen wurde nur das gereinigte Rohprodukt verwendet.

Die Analysen liefern, wenn man in einzelnen Fällen von kleinen Schwankungen absieht, stimmende Werte zu der unitären Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3$.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{16}N_4SO_3$:

C_{14}	= 168 =	52,5	%
H_{16}	= 16 =	5,00	„
N_4	= 56 =	17,50	„
S	= 32 =	10,0	„
O_3	= 48 =	15,0	„.
	320	100,0	%.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
C	52,88	53,23	53,23	52,06	52,03	52,72	—	—	—	—	—	—
H	5,01	5,05	5,31	5,34	5,05	5,23	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	17,15	17,13	17,14	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,99	10,37	9,90
O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Der Körper hat saure Eigenschaften, es lag deshalb die Vermutung nahe, daß derselbe eine Sulfonsäuregruppe enthielt. Um diese Frage zu entscheiden, wurde der Körper mit ca. 25 prozent. Salzsäure im geschlossenen Rohr mehrere Stunden

lang bis auf ca. 150° erhitzt und in dem filtrierten Rohrinhalt die Menge der abgespaltenen Schwefelsäure quantitativ ermittelt.

0,5984 g gereinigter, aber nicht kristallinischer Substanz gaben nach dem Erhitzen im Rohr mit HCl auf 150° und nachherigem Fällen der H_2SO_4 in der filtrierten Flüssigkeit mit Chlorbaryum 0,3863 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1343 g (HSO_3) = 22,44 % HSO_3.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{15}N_4(SO_3H)$:	Gefunden:
SO_3H = 22,50	22,44 %.

Der Körper ist also eine Sulfonsäure. Diesen stark sauren Charakter äußerst er gegen Alkalikarbonate. Man braucht ihn nur mit Alkalikarbonat zu übergießen, sofort verschwindet die blutrote Farbe und an Stelle des roten wasserunlöslichen Körpers ist ein gelbes, wasserlösliches Produkt, ein Alkalisalz entstanden. Mit Ammoniak und Natronlauge reagiert die Sulfonsäure gleichfalls sofort unter Salzbildung. Am besten eignet sich zur Reingewinnung das Kaliumsalz, das man entweder mit Pottasche oder besser mit Kaliumacetat bereitet. Letztere Darstellungsweise ist sehr zu empfehlen, da Essigsäure ohne Einfluß auf das entstehende Kaliumsalz ist. In diesen Alkalisalzen liegt nun ein ganz ausgezeichneter Indikator vor, der gegen Kohlensäure, Essigsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. unempfindlich ist und andererseits so empfindlich ist, daß man im Leitungswasser die Alkalikarbonate leicht erkennt. Der Indikator ist innerhab gewisser Grenzen um so empfindlicher, je verdünnter die wäßrige Lösung des Alkalisalzes ist, da die auf Mineralsäurezusatz entstehende karminrote Färbung außerordentlich intensiv ist. Diese schöne rote Färbung rührt von der freigemachten Sulfonsäure her, die sehr schwer in Wasser löslich ist und natürlich, falls die Indikatormenge zu groß ist, nicht bloß die Flüssigkeit rot färbt, sondern sich sogar ausscheidet. Wählt man die Menge des Indikators so, daß die Flüssigkeit eine ganz hellgelbe Chromfarbe (analog einer mit neutralem Kaliumchromat versetzten Lösung) aufweist, so bewirkt die geringste Spur freier Mineralsäure karminrote Färbung. Läßt man zu einer solchen rotgefärbten Flüssigkeit, die eben nur einen sehr geringen Säureüberschuß enthält, Leitungswasser fließen, so schlägt die rote Farbe wieder in

Hellgelb um und läßt sich durch Säurezusatz wieder hervorrufen. Auf diese Weise wird es möglich, die geringsten Spuren irgend einer Mineralsäure zu erkennen und hat auch hier der Zufall uns auf dieses außerordentliche Tinktionsvermögen dieses Körpers und seine Verwendung als Indikator geführt. Wie aus obigem hervorgeht, eignet sich der Indikator vorzüglich zur Bestimmung von Alkalikarbonaten sowie zu einfachen acidimetrischen und alkalimetrischen Bestimmungen. Zum Titrieren von Essigsäure ist er selbstredend nicht brauchbar; da alle schwachen Säuren aus den Alkalisalzen die Sulfonsäure nicht frei machen. Als Farbstoff glaubten wir dem roten Körper keine Bedeutung beimessen zu dürfen, da m-Toluidin für die Technik als Ausgangsmaterial zu kostspielig ist, zweitens aber der rote Körper infolge der Veränderung durch Alkali und Alkalikarbonat nicht waschecht sein würde. Mit Pottasche und Alkalisulfid haben wir bereits Titrierungen ausgeführt, desgleichen haben wir ihn zu Titrationen bei Alkaloidbestimmungen benutzt. Über die Verwendbarkeit des Indikators soll jedoch erst später Ausführlicheres mitgeteilt werden, da es sich in dieser Mitteilung nur um die Bildung und eventuelle Konstitution des roten Körpers handelt. Will man aus der Sulfonsäure den Indikator bereiten, braucht man den roten amorphen Körper nur mit kohlensaurem Natrium zu übergießen und das gebildete Natriumsalz abzusaugen und zu trocknen. Das Natriumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich und läßt sich nur schwierig umkristallisieren, das Kaliumsalz hingegen ist schwerer löslich und leicht durch Kristallisation zu reinigen. Nachstehend mögen die einzelnen Salze, die wir bisher aus der Sulfonsäure dargestellt haben und von denen die Alkalisalze sich besonders als Indikator eignen, angeführt sein.

Kaliumsalz, $C_{14}H_{15}N_4(SO_3K) + 1\,H_2O$. Dasselbe erhält man aus der Sulfonsäure und Pottasche bez. Kaliumacetat. Es bildet einen in gelben, meist federartig verzweigten Nadeln kristallisierenden Körper, der mit 1 Mol. Wasser kristallisiert.

I. 0,1689 g Substanz verloren beim längeren Erhitzen über 100° an Wasser 0,0069 g, entsprechend 4,1 % H_2O.

II. 0,2016 g Substanz gaben 0,0452 g K_2SO_4, entspr. 0,02026 g K = 10,05 % K.

III. 0,4213 g Substanz gaben 0,0948 g K_2SO_4, entspr. 0,0425 g K = 10,09 % K.

IV. 0,1777 g Substanz gaben 0,0404 g K_2SO_4, entspr. 0,01811 g K = 10,19 % K.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{15}N_4(SO_3K) + H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
H_2O	= 4,78	4,1	—	—	—
K	= 10,04	—	10,05	10,09	10,19 %.

Natriumsalz, $C_{14}H_{15}N_4(SO_3Na)$. Dasselbe erhält man, wenn man die Sulfonsäure mit kohlensaurem Natrium übergießt. Das Umkristallisieren aus Wasser gab meist keine schönen Kristalle. Das Natriumsalz ist gleichfalls gelb gefärbt und viel leichter löslich in Wasser als das Kaliumsalz. Häufig begann das Natriumsalz aus wäßriger konzentrierter Lösung sich anfangs in guten Kristallen (Nadeln) abzuscheiden, doch führte längeres Stehen meist zu gallertigen Abscheidungen. Daß aber auch hier ein Natriumsalz vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen.

I. 0,2054 g Substanz gaben 0,0455 g Na_2SO_4, entspr. 0,0147 g Na = 7,15 % Na.

II. 0,1934 g Substanz gaben 0,0386 g Na_2SO_4, entspr. 0,0125 g Na = 6,46 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{15}N_4(SO_3Na)$:		Gefunden: I.	II.
Na	= 6,72	7,15	6,46 %.

Baryumsalz, $(C_{14}H_{15}N_4SO_3)_2Ba$. Dasselbe kann durch Fällen der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum gewonnen werden, desgleichen auch aus der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes. Aus Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, erhält man es in dunkelgelben kleinen Kristallen.

I. 0,1319 g Substanz gaben 0,0391 g $BaSO_4$, entspr. 0,023 g Ba = 17,37 % Ba.

II. 0,1089 g Substanz gaben 0,0323 g $BaSO_4$, entspr. 0,0189 g Ba = 17,35 % Ba.

III. 0,1405 g Substanz gaben 0,0406 g $BaSO_4$, entspr. 0,0239 g Ba = 17,01 % Ba.

IV. 0,2062 g Substanz gaben 0,0630 g $BaSO_4$, entspr. 0,03704 g Ba = 17,96 % Ba.

Berechnet auf die Formel $C_{28}H_{30}N_8S_2O_6Ba$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Ba	= 17,68	17,37	17,35	17,01	17,96 %.

Ammoniumsalz, $C_{14}H_{15}N_4(SO_3NH_4)$. Übergießt man die Sulfonsäure mit 10prozent. oder auch mit schwächerem

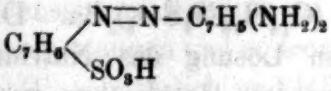
Ammoniak, so verschwindet sofort die charakteristische rote Farbe der Sulfonsäure und man gelangt zu dem gelb gefärbten Ammoniumsalz, das aus heißem Wasser umkristallisiert, schöne gelbe Blättchen liefert, die in ihrem Äußeren dem Natriumsalze des Helianthins gleichen.

I. 0,1714 g Substanz gaben 0,3166 g CO_2, entspr. 0,08634 g C = 50,38 % C und 0,0742 g H_2O, entspr. 0,00824 g H = 4,81 % H.

II. 0,0793 g Substanz gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 744 mm Druck = 20,75 % N.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{19}N_5SO_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 49,85	50,38	—
H = 4,8	4,81	—
N = 22,77	—	22,75 %.

Aus den angeführten Salzen ergibt sich für das Molekulargewicht des roten Körpers die Zahl 320, womit die oben angeführten Analysen des roten Körpers im Einklang stehen. Daß der Körper eine Sulfonsäuregruppe enthält, geht aus den angeführten analytischen Belegen gleichfalls hervor. Es bleibt somit nur übrig, sich ein Bild über die Gruppierung der Stickstoffatome zu machen. Die große Verwandschaft mit dem Helianthin hat uns vorläufig veranlaßt, in dem roten Körper die Formel



anzunehmen.

Einen endgültigen Beweis hoffen wir für diese Konstitutionsformel in Bälde zu erbringen, doch sprechen alle bisherigen Versuche, die wir in dieser Richtung ausgeführt haben, für eine derartige Konstitutionsformel. Die Frage, ob es sich, was allerdings ohne Zweifel ist, in dem roten Körper um einen Azofarbstoff und zwar um eine Diamidoazotoluolsulfonsäure handelt, ließe sich durch Spaltungsversuche beantworten. Durch starke Reduktionsmittel müßte im Azostickstoffrest eine Spaltung eintreten, die einerseits zu $C_7H_6(NH_2)SO_3H$, andererseits zu Triamidotoluol $NH_2C_7H_5(NH_2)_2$ führen müßte. Zu diesem Zwecke haben wir den roten Farbstoff mit essigsaurem Natrium in das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz der Sulfonsäure verwandelt und die Lösung desselben nach und nach zu einer erwärmten stark salzsauren konzentrierten Zinnchlorür-

lösung zufließen lassen. Sobald die Natriumsalzlösung zur salzsauren Zinnchlorürlösung tropft, bildet sich vorübergehend der rote Körper, der aber sofort durch das Reduktionsmittel entfärbt und gelöst wird. Man erhält so schließlich eine wasserklare Lösung, die, wenn obige Spaltung eingetreten ist, die Spaltungsprodukte enthalten muß. Die Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mittels H_2S entzinnt und dann eingeengt. Beim Einengen machte sich eine Dunkelfärbung der Lösung bemerkbar, wie man sie meist bei Amidokörpern mit mehreren Amidogruppen beobachtet. Durch Alkali konnte ein wasserunlöslicher Körper nicht abgeschieden werden, was mit der leichten Löslichkeit der vermuteten Amidokörper im Einklang steht. Wir versuchten schließlich, durch Einleiten von Salzsäuregas in die sehr konzentrierte salzsaure Lösung zu einem salzsauren Salze zu gelangen, erhielten auch ein solches, mußten jedoch vorläufig von einer Analyse absehen, da die Menge des Salzes uns nicht ausreichend schien. Wir werden daher, sobald es unsere Zeit gestattet, diesen Versuch wiederholen. Ferner wollen wir mit großen Mengen des roten Körpers die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe ausführen, um auf diese Weise direkt zum Diamidoazotoluol zu gelangen. Die weitere Frage, die wir, wenn ein exakter Beweis für die Diamidoverbindung erbracht ist, zu beantworten hätten, wäre dann die Stellung dieser beiden Amidogruppen in dem gekuppelten Toluolrest. Wir haben auch diese Frage schon experimentell zu prüfen versucht, konnten jedoch aus unserem bisher ausgeführten Versuche noch keinen positiven Schluß ziehen. Als wir m-Toluidin diazotierten und das entstehende Diazosalz mit Toluylendiamin $C_7H_6(NH_2)_2$ kuppelten, erhielten wir einen hellbraunroten Azokörper, der aus Essigätherlösung auf Petrolätherzusatz in Form kleiner dunkelkirschroter bis braunroter Kristalle isoliert wurde. Das Toluylendiamin stammte von Kahlbaum und scheint nach seinem Schmelzp. (ca. 98°) ein 1,2,4,p-Toluylendiamin zu sein. Die Umsetzung war gemäß der Gleichung

$$(m)\text{-}C_7H_7N{=}N.Cl + C_7H_6(NH_2)_2 = (m)\text{-}C_7H_7N{=}N.C_7H_5(NH_2)_2 + HCl$$

erfolgt, hatte aber zu einem Produkte von anderer, wenn auch ähnlicher Färbung geführt. Es war anzunehmen, daß durch die fehlende Sulfonsäuregruppe der Farbstoff in seiner Färbung keine wesentliche Änderung erfahren dürfte. Daß in dem so

bereiteten Azokörper wirklich ein Diamidoazotoluol und zwar vermutlich von der Formel (m)-$C_6H_4(CH_3)N{=}N.C_6H_2.(CH_3)(NH_2)_2$ 1,2,4 vorliegt, bestätigen die nachstehenden Analysen.

I. 0,1376 g Substanz gaben 0,3521 g CO_2, entspr. 0,09603 g C = 69,79 % C und 0,0797 g H_2O, entspr. 0,00885 g H = 6,43 % H.

II. 0,0667 g Substanz gaben 14 ccm N bei 23° und 757 mm Druck = 23,56 % N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{16}N_4$:			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168	= 70,00	69,79	—
H_{16}	= 16	= 6,66	6,43	—
N_4	= 56	= 23,33	—	23,56 %.
	240	99,99.		

Wir werden noch versuchen, dieses Diamidoazotoluol zu sulfurieren, um zu sehen, ob auch eine Sulfonsäure dieses Azokörpers sich als Indikator erweist.

Wenn wir nun unsere oben gemachten Angaben vorläufig als einigermaßen sicher bewiesen annehmen, so ist die Entstehung eines solchen Azokörpers entschieden auf einen ziemlich verwickelten Prozeß zurückzuführen. Unsere Vermutungen hinsichtlich der Bildung des roten Körpers sind die folgenden. m-Toluidin wird diazotiert, ein Teil des Diazosalzes wird durch schweflige Säure reduziert und erfährt hierbei eine Umlagerung zu einem Toluylendiamin, über dessen Substituentenstellung wir vorderhand noch im Unklaren sind. Das Diamin kuppelt sich mit dem Diazokörper und liefert jetzt ein Diamidoazotoluol, das dann weiter durch Einwirkung der schwefligen Säure in eine Sulfonsäure verwandelt wird. Diese unsere Annahme hoffen wir durch weitere Versuche noch bestätigen zu können und bitten wir die verehrten Fachgenossen, uns dieses Gebiet auf einige Zeit zu überlassen. Möglicherweise dürfte es ja auch mit anderen Amidokörpern gelingen, zu solchen gefärbten Produkten in der oben geschilderten Weise zu gelangen, da ja die Versuche von W. Königs und auch unsere eigenen Versuche die Entstehung roter Produkte bei einer analogen Behandlung des Anilins erkennen lassen. In diesem speziellen Falle treten allerdings die gefärbten Stoffe als Nebenprodukt und das Sulfazid als Hauptprodukt auf, doch wäre es nicht ausgeschlossen,

daß andere Amidokörper, die einen zweiten Substituenten in m-Stellung enthalten, z. B. m-$C_6H_4(Cl)NH_2$ usw., vielleicht sich dem m-Toluidin analog verhalten und auf solche Amidoderivate würden sich dann unsere Versuche nur erstrecken.

Im übrigen sei noch bemerkt, daß die freie Sulfonsäure das Erhitzen auf 100° nicht verträgt, sondern in einen dunklen Körper mit grünem Oberflächenschimmer übergeht, aus dessen Analysenwerten wir vorläufig keine weiteren Schlüsse ziehen möchten. Beim Erhitzen des roten Körpers tritt Geruch nach SO_2 auf, die auch durch ein Jodsäurestärkepapier nachgewiesen werden konnte.

Über das Allyl-α-m-xylylsulfon;

von

J. Tröger und W. Hille.

In einer früheren Mitteilung[1]) hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit Chr. Budde das Allyl-m-xylylsulfon beschrieben, das durch Einwirkung von 1,3,4m-xylolsulfinsaurem Natrium und Allylbromid bezw. Allyljodid erhalten worden war. Bei diesen Versuchen, die in alkoholischer Lösung unter gewöhnlichem und erhöhtem Druck bei kürzerer oder längerer Einwirkungsdauer ausgeführt wurden, ergaben sich teils ölige, teils kristallinische Reaktionsprodukte, zuweilen sogar Gemische beider. Da beide in ihrem Äußeren so verschiedenen Produkte bei der Analyse sich als Allylxylylsulfone erwiesen und das ölige Produkt weder durch monatelanges Stehen noch durch Einimpfen eines Kristalles des festen Produktes kristallinisch erhalten werden konnte, so hätte man wohl bei diesen beiden physikalisch so verschiedenen Körpern an zwei isomere Modifikationen glauben können, wenn es hierfür eine passende Erklärung gegeben

[1]) Dies. Journ. [2] 66, 151.

hätte. Da wir von einer solchen absehen mußten, so haben wir neuerdings die obige Umsetzung wiederholt und gefunden, daß unter gewissen Bedingungen die Abscheidung des Sulfons in öliger Form sich verhüten läßt. Das zu diesen Versuchen benutzte (α)-m-xylolsulfinsaure Salz[1]) wurde nach Gattermann aus m-Xylidin (1,3,4) in bekannter Weise bereitet und mit Allyljodid in alkoholischer Lösung einen Tag lang im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Der Rohrinhalt wurde eingedunstet und der fest gewordene Rückstand mit kaltem Wasser behufs Beseitigung von Jodnatrium und überschüssigem xylylsulfinsaurem Natrium behandelt. Der hierbei resultierende, in Wasser unlösliche Rückstand wurde aus mit Wasser verdünntem Alkohol umkristallisiert. Allerdings hat das Allylxylylsulfon große Neigung, sich ölig abzuscheiden und ist es zweckmäßig, die wäßrig alkoholische Lösung möglichst langsam verdunsten zu lassen und eventuell, wenn ölige Abscheidungen eintreten sollten, dieselben durch vorsichtiges Zusetzen von wenig Alkohol zu beseitigen. Man erhält so schließlich das Sulfon in Form gelblichweißer breiter Kristallnadeln, die bei 52° schmelzen. Hierdurch ist also bewiesen, daß es sich nicht um zwei Isomere, sondern nur um denselben Stoff handelt, der unter ganz bestimmten Bedingungen nur kristallinisch erhalten werden kann. Zur weiteren Bestätigung, daß in diesem Produkte das gewünschte Sulfon vorliegt, wurden die nachfolgenden Halogen- bezw. Halogenwasserstoffadditionsprodukte dargestellt. Als ungesättigte Verbindung vermag das Allylxylylsulfon, $C_{11}H_{14}SO_2 = CH_2 : CH.CH_2.SO_2C_6H_3(CH_3)_2$, 2 Atome Brom zu binden und geht damit in ein Bromadditionsprodukt, $CH_2Br.CHBr.CH_2SO_2C_6H_3(CH_3)_2$, über. Wir haben dieses Bromprodukt dargestellt und erhielten es in glänzenden blättrigen Kristallen, die bei 56° schmolzen, während früher der Schmelzpunkt des Bromproduktes zu 56°—57° gefunden wurde. Wir haben nun auch ein Chloradditionsprodukt, das Allylxylylsulfondichlorid, $C_{11}H_{14}SO_2Cl_2 = CH_2.Cl.CHCl.CH_2SO_2C_6H_3(CH_3)_2$, dargestellt, indem wir das obige Sulfon, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, in eine Flasche eintrugen, die mit trocknem Chlor-

[1]) Angewandt wurde das Natriumsalz, und zwar etwas mehr als der Berechnung entspricht.

gas gefüllt war. Schüttelt man die gut verschlossene Flasche von Zeit zu Zeit und läßt stehen, so verschwindet die Chlorfarbe und nach Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs hinterbleibt das Dichlorid in Form eines zähen gelben bis gelbbraunen Öles, das auch beim längeren Stehen nicht fest wurde. Daß in diesem Produkte das erwartete Dichlorid vorliegt, bestätigt die folgende Analyse.

0,3540 g Substanz gaben 0,3677 g AgCl, entsprechend 0,0909 g Cl = 25,67 % Cl.

	Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{14}SO_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl	25,27	25,67 %.

Während die Anlagerung von Brom und Chlor bereits in der Kälte verläuft, gelang es nicht, durch Einwirkung von Eisessigbromwasserstoff in der Kälte ein Molekül HBr an das Sulfon anzulagern. Erst als die Einwirkung durch Erhitzen des Gemisches im Rohr bei 100° ausgeführt wurde, entstand ein in Wasser unlösliches braungelbes Öl, das, wie nachstehende Analyse beweist, ein Bromwasserstoffadditionsprodukt darstellt und als Monobrompropylxylylsulfon, $C_{11}H_{15}SO_2Br = CH_3.CHBr.CH_2.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$, zu betrachten ist.

0,2358 g Substanz gaben 0,1504 g AgBr = 27,15 % Br.

	Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{15}SO_2Br$:	Gefunden:
Br	27,49	27,15 %.

In der früheren Mitteilung über arylsulfonierte Alkohole usw. war auch noch auf einen Widerspruch hingewiesen worden, den wir damals nicht aufzuklären vermochten. Es handelte sich nämlich um die verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Äthylendi-m-xylylsulfons, von denen ein Produkt mittels sulfinsaurem Salz dargestellt war, das nach Gattermann aus 1,3,4-m-Xylidin entsteht, während zur Darstellung einer anderen Probe ein sulfinsaures Salz gedient hatte, das aus einer festen m-Xylolsulfonsäure nach der Methode von Otto und Schiller hergestellt war. Beide Produkte, die identisch hätten sein müssen, unterschieden sich wesentlich in ihrem Schmelzpunkt. Im ersten Falle schmolz das Produkt bei 163°, im anderen bei 146°. Da es damals leider nicht möglich war, wegen

Mangel an Material die Konstitution der vermeintlichen α-m-Xylolsulfonsäure zu ermitteln, so konnte dieser Widerspruch nicht aufgeklärt werden. Es hat sich nun eine große Menge einer festen m-Xylolsulfonsäure noch in unserem Laboratorium vorgefunden, die von der Chem. Fabrik von C. Langfeld, Bramow bei Rostock, vor langen Jahren bezogen war und aus derselben Bezugsquelle zu stammen schien wie die fragliche oben erwähnte Sulfonsäure. Dieses Präparat bestand teilweise aus festen Kristallen, teils aus einem braunen Sirup. Beide Bestandteile wurden getrennt ins Natriumsalz, Chlorid und schließlich ins Amid verwandelt. In beiden Fällen entstand ein und derselbe Körper, das α-m-Xylolsulfonamid in Form von Kristallnadeln vom Schmelzp. 137°, ein Zeichen, daß feste Kristalle und Sirup (zerflossene Sulfonsäure) aus demselben Körper der m-α-Xylylsulfonsäure bestanden. Aus dieser Sulfonsäure wurde nun in bekannter Weise die 1,3,4-Xylolsulfinsäure dargestellt, deren Natriumsalz, mit Äthylenbromid umgesetzt, das bei 163° schmelzende Äthylendi-m-xylylsulfon ergab, dasselbe Sulfon, welches aus der Sulfinsäure erhalten war, zu deren Bereitung 1,3,4-Xylidin gedient hatte. Nachdem somit aus den auf verschiedenem Wege dargestellten m-α-Xylolsulfinsäuren dasselbe bei 163° schmelzende Sulfon erhalten war, bleibt nur noch die Annahme übrig, daß das bei 146° schmelzende Sulfon ein Gemisch zweier Isomeren darstellt und daß die ursprünglich verwandte vermeintliche m-Xylolsulfonsäure keine absolut reine 1,3,4-Xylolsulfonsäure gewesen sein kann, sondern vielleicht noch eine kleine Menge eines Isomeren beigemengt enthielt.

Über aromatische Disulfinsäuren;

von

J. Tröger und W. Meine.

(Mitteilung aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Herzoglich Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Von den Disulfinsäuren der Benzolreihe ist die m-Benzoldisulfinsäure die einzige, die sich in der Literatur erwähnt findet. Otto und Casanova[1]) beschreiben dieselbe als einen wenig gefärbten, sehr wasserlöslichen Sirup, den sie durch Ausäthern isolierten. Mit dieser Beschreibung steht nun die sehr kurze Angabe von Pauly[2]), der die m-Benzoldisulfinsäure zuerst dargestellt hat, insofern in Widerspruch, als genannter Autor angibt, daß die Benzoldisulfinsäure vom Äther nicht oder nur wenig gelöst werde. Neuerdings haben auch W. Autenrieth und R. Hennings[3]) sich mit der m-Benzoldisulfinsäure beschäftigt, indem sie in einer Abhandlung über schwefelhaltige cyklische Verbindungen einige Umsetzungen beschreiben, die sie mit dem Kaliumsalz der m-Benzoldisulfinsäure ausgeführt haben. Die letztgenannten Autoren haben die freie Säure als solche nicht isoliert und blieben daher die widersprechenden Angaben, die von Otto einerseits und Pauly andererseits gemacht worden sind, bisher ohne Klärung. Der Zweck dieser Untersuchung war es nun, diesen Widerspruch aufzuklären und im Anschluß an die m-Benzoldisulfinsäure auch noch weitere aromatische Disulfinsäuren darzustellen und zu untersuchen. Berücksichtigt sind außer der m-Benzoldisulfinsäure noch die p-Benzoldisulfinsäure, die 1,2,4-Toluoldisulfinsäure und eine Naphtalindisulfinsäure. Bei dieser Untersuchung zeigte sich, daß die aromatischen Disulfinsäuren bedeutend leichter in Wasser und schwerer in Äther löslich sind als die bisher bekannten Monosulfinsäuren. Während letztere meist entweder direkt fest und kristal-

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 449.
[2]) Ber. 9, 1595.
[3]) Ber. 35, 1389 und Ber. 36, 189.

linisch aus ihren Salzlösungen durch Mineralsäuren abgeschieden werden oder aus ätherischer Lösung sich kristallinisch gewinnen lassen, konnten die m-Benzoldisulfinsäure sowie die 1,2,4-Toluoldisulfinsäure nur als ölige Verbindungen erhalten werden, die p-Benzoldisulfinsäure erwies sich allerdings als fest, ohne jedoch besondere Kristallisationsfahigkeit zu zeigen. Die bleichende Wirkung, welche freie Monosulfinsäuren Lackmuspapier gegenüber besitzen, weisen die obengenannten Disulfinsäuren nahezu in gleichem Maße auf. Analog den Monosulfinsäuren verhalten sich die Disulfinsäuren in wäßriger Lösung, indem sie beim Erhitzen eine Spaltung in Disulfoxyde und Sulfonsäuren erfahren. Abweichend von der Monosulfinsäuren war das Verhalten der Disulfinsäuren dem Jod gegenüber. Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit R. Otto[1]) gezeigt hat, erhält man bei Einwirkung von Jodlösung auf die Salze der Monosulfinsäuren Sulfonjodide $R.SO_2J$, die Ammoniak bezw. Alkalien gegenüber sich tautomer verhalten, während unter analogen Bedingungen disulfinsaure Salze durch Jod oxydiert werden. Was nun die Derivate der bisher untersuchten Disulfinsäuren betrifft, so sind sie im allgemeinen weniger geneigt, gut kristallisierende Körper zu bilden, als die Monosulfinsäuren. Dies gilt besonders für die 1,2,4-Toluoldisulfinsäuren.

Darstellung der m- und p-Benzoldisulfonsäure. Abgesehen von kleinen Änderungen wurde zur Bereitung dieses Disulfonsäuregemisches nach den Angaben von L. Barth und C. Senhofer[2]) verfahren. 500 g Benzol wurden mit 1500 g rauchender Schwefelsäure 3—4 Stunden lang auf dem Sandbade in einem mit Steigerohr versehenen Kolben erhitzt, bis der Kolben mit weißlichen Dämpfen erfüllt war. Das mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch wurde hierauf mit Kalkmilch neutralisiert, vom Gips getrennt und das Filtrat, welches das Calciumsalz der Benzoldisulfonsäure enthält, mit kohlensaurem Kalium versetzt. Nachdem der kohlensaure Kalk durch Filtration getrennt war, ergab die filtrierte Lösung beim Einengen zunächst Abscheidungen von m-benzoldisulfondaurem Salze, während die letzten Mutterlaugen kleine Mengen des p-benzoldisulfonsauren

[1]) R. Otto u. J. Tröger, Ber. 24, 485.
[2]) Ber. 8, 1477.

Salzes enthielten. Man trennt die beiden Salze fraktioniert und prüft die einzelnen Fraktionen durch Überführung in Benzoldisulfonchlorid auf ihren Gehalt an m- oder p-Salz. Bei wiederholter Trennung bestehen die ersten Fraktionen nur aus m-benzoldisulfonsaurem Kalium, dessen bei 61° schmelzendes Chlorid, wie nachstehende Analyse zeigt, die richtige Zusammensetzung besitzt.

0,1520 g Substanz gaben 0,1578 g AgCl, entsprechend 0,0390 g Cl = 25,65 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(SO_2Cl)_2$:	Gefunden:
Cl = 25,82	25,65 %.

Spätere Fraktionen erwiesen sich meist als Gemische von m- und p-Salz, lieferten demgemäß ein entsprechendes Chloridgemisch, das durch Umkristallisieren aus Ligroïn sich trennen ließ da aus dieser Lösung das p-Benzoldisulfonchlorid (Schmelzp. 132°) sich zuerst abscheidet. Die letzten Salzfraktionen bestanden fast nur aus p-Salz und gaben nach Umsetzung mit PCl_5 direkt das p-Chlorid. Bemerkt sei, daß die Ausbeute an p-Salz sehr gering ist, so daß die entsprechenden Versuche demgemäß eine Einschränkung erfuhren. Die Ausbeute an m-Chlorid betrug 675 g bei Anwendung von 500 g Benzol. Als Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Versuche dienten die Kaliumsalze der m- und der p-Benzoldisulfonsäure, die aus den entsprechenden Chloriden nach dem Verfahren von Otto und Schiller[1]) bereitet wurden. Das hierbei resultierende rohe Kaliumsalz ist mit Kaliumkarbonat gemischt und wird ersteres dem Gemisch durch wiederholtes Ausziehen mit heißem Alkohol entzogen. Der alkoholische Auszug, der keine Neigung zum Kristallisieren zeigte, wurde dann zur Trockne eingedampft. Man erhält so das Kaliumsalz der m-Benzoldisulfinsäure, $C_6H_4(SO_2K)_2$, als ein gelblichweißes, hygroskopisches Pulver in einer Ausbeute von ca. 60 %, dessen anfängliche Aufbewahrung im Exsikkator über Schwefelsäure nötig war. Eigentümlicher Weise zeigt das Salz nur anfangs hygroskopische Eigenschaften, denn ein durch längeres Stehen im Exsikkator getrocknetes Salz behielt auch nach monatelangem Aufbewahren im Pulverglas seine trockne Beschaffenheit bei, das Salz ist

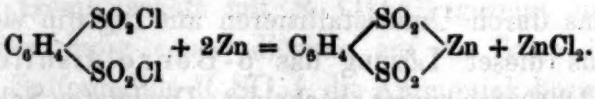
[1]) Ber. 9, 1585.

scheinbar nicht mehr hygroskopisch, wohl aber sehr leicht in kaltem und heißem Wasser löslich. Daß in dem von uns dargestellten Salze das reine Kaliumsalz der m-Benzoldisulfinsäure vorlag, wird durch nachstehende Analyse bestätigt.

0,4196 g Substanz gaben 0,2578 g K_2SO_4, entsprechend 0,1156 g K = 27,55 % K.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(SO_2K)_2$:	Gefunden:
K = 27,65	27,55 %.

m-Benzoldisulfinsaures Zink[1]), $C_6H_4(SO_2)_2Zn + 3H_2O$. Daß bei der Einwirkung von Zinkstaub auf m-Benzoldisulfonchlorid neben Chlorzink das erwähnte Zinksalz sich bildet, war zu erwarten, doch gelang in diesem Falle auch leicht die Isolierung des reinen kristallinischen Salzes.



Das durch Umsetzung des Chlorides mit Zinkstaub gewonnene Reaktionsgemisch behandelt man so lange mit kaltem Wasser, bis das Filtrat keine Zinkreaktion mehr zeigt und kocht dann den Rückstand mit heißem Wasser aus. Der eingeengte wäßrige Auszug scheidet beim Erkalten das Zinksalz ab, das man durch Umkristallisieren aus heißem Wasser reinigt. Die Analyse wurde so ausgeführt, daß wir das in Wasser gelöste Salz mit Natriumkarbonat fällten und das ausgefällte und gesammelte basische Zinkkarbonat schließlich in ZnO überführten.

I. 0,4639 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Wasser 0,0777 g, entsprechend 16,76 % H_2O.

II. 0,4639 g des lufttrocknen Salzes gaben 0,1155 g ZnO, entspr. 0,0926 g Zn = 19,96 % Zn.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(SO_2)_2Zn + 3H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O = 16,71	16,76	—
Zn = 20,10	—	19,96 %.

m-Benzoldisulfinsäure. Um die widersprechenden Angaben über die Eigenschaften der genannten Disulfinsäure zu kontrollieren, wurde eine konzentrierte wäßrige Lösung des Kaliumsalzes der m-Benzoldisulfinsäure mit überschüssiger ver-

[1]) Dieses Salz erwähnen auch W. Autenrieth u. R. Hennings in der oben zitierten Abhandlung.

dünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei trat keine Abscheidung von freier Disulfinsäure ein, ein Beweis, daß die m-Benzoldisulfinsäure in Wasser sehr leich löslich ist. Beim kräftigen Ausschütteln dieser angesäuerten Lösung mit Äther ging die freie Säure in diesen über und hinterblieb nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung als ölige Flüssigkeit. Um die Säure als solche zu identifizieren, wurde dieselbe mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryum gelinde erwärmt und das Filtrat zur Trockne eingedunstet. Beim Erhitzen im Luftbade erwies sich das Salz als wasserfrei und ergab den für benzoldisulfinsaures Baryum erforderlichen Baryumgehalt. Gefunden 40,14 %, berechnet 40,17 %. Die freie Säure zeigt also die von Otto und Casanova angegebenen Eigenschaften und sind daher die Angaben von Pauly, der diese Säure zuerst darstellte und in Form ihres Baryumsalzes analysierte, zu berichtigen.

Verhalten des m-benzoldisulfinsauren Kaliums gegen Halogene.

Wie von dem einen von uns in Gemeinschaft mit R. Otto[1]) nachgewiesen ist, setzen sich monosulfinsaure Salze bei der Einwirkung von Chlor bezw. Brom oder Jod zu Sulfonchloriden, Bromiden oder Jodiden um. In den Chlor- und Bromverbindungen liegen die normalen Halogenverbindungen der Sulfonsäuren vor, während die entsprechenden Sulfonjodide tautomere Körper darstellen, die in ihrem Verhalten gegen Ammoniak als normale Sulfonjodide reagieren, Natronlauge gegenüber aber das Verhalten eines Unterjodigsäurederivates aufweisen. Um festzustellen, ob auch disulfinsaure Salze ein analoges Verhalten zeigen, wurde die Einwirkung der Halogene auf diese Salze untersucht. Hierbei zeigte sich, daß man im m-benzoldisulfinsaurem Kalium direkt die einwertigen Kaliumatome durch Chlor bezw. Brom ersetzen kann. Trägt man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche eine konzentrierte wäßrige Lösung des genannten Salzes ein, so verschwindet beim kräftigen Schütteln allmählich die grünliche Farbe des Chlorgases und ein öliges, nach und nach kristallinisch erstarrendes Produkt

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 99.

scheidet sich ab, das nach dem Umkristallisieren den richtigen Schmelzp. (61°) des m-Benzoldisulfonchlorids zeigt. Analog ist das Verhalten des Salzes gegen Brom. Als Brom bis zur Gelbfärbung zur wäßrigen Salzlösung hinzugefügt wurde, schied sich ein gelber klebriger Körper ab, der sich durch Ausäthern entziehen ließ und aus der getrockneten ätherischen Lösung in gelblich gefärbten, kompakten Kristallen vom Schmelzp. 52° resultierte. Die nachstehende Analyse zeigt, daß in diesem Produkte das m-Benzoldisulfonbromid, $C_6H_4(SO_2Br)_2$, vorliegt.

0,2742 g Substanz gaben 0,2805 g AgBr, entsprechend 0,1193 g Br = 43,50 % Br.

Ber. auf die Formel $C_6H_4(SO_2Br)_2$:	Gefunden:
Br = 43,95	43,50 %.

Während das Verhalten des m-benzoldisulfinsauren Salzes gegen Chlor und Brom eine analoge Umsetzung aufwies, wie bei den monosulfinsauren Salzen, führte die Einwirkung von Jod zu einem anderen Ergebnis. Fügt man nämlich zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes eine wäßrige Jodjodkaliumlösung, so tritt keinerlei Fällung ein, die Jodfärbung verschwindet, und die Flüssigkeit zeigt schließlich eine saure Reaktion, ein Beweis, daß Jod nur eine oxydierende Wirkung ausübt und die Benzoldisulfinsäure in Benzoldisulfonsäure verwandelt. Die Umsetzung dürfte demnach im Sinne folgender Gleichung stattfinden.

$$C_6H_4(SO_2K)_2 + 4J + 2H_2O = C_6H_4(SO_2OH)_2 + 2HJ + 2KJ.$$

Auch als alkoholische Jodlösung an Stelle der Jodjodkaliumlösung zur Anwendung kam, konnte ein unlösliches Sulfonjodid nicht erhalten werden.

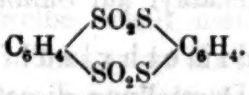
Verhalten der m-Benzoldisulfinsäure gegen Wasser. In einer früheren Mitteilung[1]) über die Benzoldithiosulfonsäure haben wir bereits hervorgehoben, daß die beim Versetzen des benzoldithiosulfonsauren Kaliums mit konzentrierter Salzsäure neben Schwefel auftretende m-Benzoldisulfinsäure beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung eine Zersetzung unter Abscheidung eines amorphen, weißen, in Wasser unlöslichen Körpers erleidet. In der bereits zitierten Arbeit haben

[1]) Ber. 35, 2164.

wir schon die Vermutung ausgesprochen, daß dieses weiße, in Wasser unlösliche Spaltungsprodukt im Sinne der nachstehenden Gleichung entstehen kann.

$$3C_6H_4(SO_2H)_2 = 2C_6H_4S_2O_2 + C_6H_4(SO_2OH)_2 + 2H_2O.$$

Um diese Frage endgültig zu entscheiden, wurde eine wäßrige Lösung des m-benzoldisulfinsauren Kaliums nach dem Ansäuern mit Salzsäure eingedampft, wobei auch hier ein weißes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver zur Abscheidung gelangte. Um die Überzeugung zu haben, daß der Spaltungsprozeß vollständig verliefe, wurde, da ein Reinigen dieses amorphen Körpers durch Umkristallisieren sich als nichtig erwies, der Spaltungsprozeß der Benzoldisulfinsäure in der Weise modifiziert, daß eine wäßrige Lösung des obigen Kaliumsalzes nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure, die nötig ist, um das Kaliumsalz in die freie Sulfinsäure überzuführen, 12 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt und das nach dieser Zeit abgeschiedene weiße, amorphe Produkt nach dem Auswaschen und Trocknen analysiert. Dieser weiße Körper erwies sich nun als Phenylenester der m-Benzoldithiosulfonsäure,



I. 0,2046 g Substanz gaben 0,3135 g CO_2, entsprechend 0,0855 g C = 41,78 % C und 0,0458 g H_2O, entsprechend 0,0051 g H = 2,49 % H.

II. 0,3021 g Substanz gaben 0,8182 g $BaSO_4$, entspr. 0,1123 g S = 37,17 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_8S_4O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 41,86	41,78	—
H = 2,33	2,49	—
S = 37,21	—	37,17 %.

Das Filtrat von diesem weißen Körper erwies sich als sauer, eine Folge der bei diesem Spaltungsprodukt entstehenden Benzoldisulfonsäure. Neutralisiert man mit Pottasche und setzt den Salzrückstand mit Phosphorpentachlorid um, so entsteht das m-Benzoldisulfonchlorid, das allerdings nur in öliger und nicht in fester reiner Form erhalten werden konnte.

m-Phenylendisulfinsäuremethylester, $C_8H_{10}S_2O_4 = C_6H_4(SOOCH_3)_2$. Diesen wahren Ester der m-Benzoldisulfin-

säure erhält man, wenn man das Kaliumsalz der letzteren mit Chlorkohlensäuremethylester umsetzt, wobei beide Komponenten im Sinne folgender Gleichung aufeinander einwirken.

$$C_6H_4(SO_2K)_2 + 2CO\begin{matrix}Cl\\OCH_3\end{matrix} = C_6H_4(SO_2CH_3)_2 + 2KCl + 2CO_2.$$

Nach 2stündigem Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade ist die Reaktion vollendet. Nach dem Abdunsten des Alkohols versetzt man mit Wasser, macht mit Soda schwach alkalisch, äthert aus, befreit die getrocknete ätherische Lösung vom Äther und gewinnt so den obigen Methylester als ein hellgelbes dickliches Öl.

0,2658 g Substanz gaben 0,4005 g CO_2, entsprechend 0,1092 g C = 41,08 % C und 0,1012 g Wasser, entsprechend 0,0112 g H = 4,21 % H.

Ber. auf die Formel $C_8H_{10}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 41,02	41,08 %
H = 4,28	4,21 „.

Während nun durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf sulfinsaures Salz der Ester der Disulfinsäure sich bildet, erhält man die solchen Estern isomeren Sulfone durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Sulfinate.

m-Phenylen-dimethylsulfon, $C_8H_{10}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2CH_3)_2$. Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man m-benzoldisulfinsaures Kalium in alkoholischer Lösung mit Methyljodid 4 Stunden lang auf dem Wasserbade. Um zu halogenfreiem Produkt zu gelangen, ist es zweckmäßig, bei einer derartigen Umsetzung einen kleinen Überschuß von sulfinsaurem Salze anzuwenden. Engt man nach vollendeter Umsetzung die von eventuell abgeschiedenem Jodkalium getrennte Lösung ein und behandelt den Trockenrückstand zur Entfernung des Jodkaliums und des überschüssigen sulfinsauren Salzes mit Wasser, so verbleibt das Phenylendimethylsulfon als kristallinischer Körper, der aus reinem Alkohol kristallisiert, weiße Kristallblättchen vom Schmelzp. 195°—196° liefert.

0,2341 g Substanz gaben 0,3540 g CO_2, entsprechend 0,0965 g C = 41,22 % C und 0,0876 g Wasser, entsprechend 0,0097 g H = 4,14 % H.

Ber. auf die Formel $C_8H_{10}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 41,02	41,22 %
H = 4,28	4,14 „.

m-Phenylen-dipropylsulfon, $C_{12}H_{18}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2C_3H_7)_2$. Entsteht, wenn man m-benzoldisulfinsaures Salz in alkoholischer Lösung 6 Stunden lang mit Propyljodid erhitzt. Nach Abdunsten der alkoholischen Flüssigkeit und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser bleibt das Sulfon als gelber fester Körper zurück. Zur Reinigung wurde derselbe in Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen Natriumthiosulfat die alkoholische Lösung behufs Bindung des freien Jods versetzt und zu der filtrierten Lösung bis zur schwachen Trübung Wasser zugefügt. Hierbei schied sich das Sulfon in weißen Kristallnadeln vom Schmelzp. 109°—110° ab.

I. 0,2568 g Substanz gaben 0,4704 g CO_2, entsprechend 0,1282 g C = 49,92 % C und 0,1362 g H_2O, entsprechend 0,0151 g H = 5,88 % H.

II. 0,2244 g Substanz gaben 0,3629 g $BaSO_4$, entspr. 0,0498 g S = 22,19 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{18}S_2O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 49,66	49,92	—
H = 6,21	5,88	—
S = 22,07	—	22,19 %.

m-Phenylen-di-n-butylsulfon, $C_{14}H_{22}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2C_4H_9)_2$. Dasselbe erhält man bei 20stündigem Erhitzen von m-benzoldisulfinsaurem Kalium mit n-Butylbromid bezw. n-Butyljodid. Bei Anwendung des letzteren ist es zweckmäßig, das gelöste Jod durch Schütteln mit Quecksilber aus der alkoholischen Flüssigkeit des Reaktionsproduktes vor der weiteren Verarbeitung zu entfernen. Nach Eindunsten der vom Jod befreiten alkoholischen Lösung behandelt man den Rückstand mit Wasser, äthert die milchige Flüssigkeit aus und verdunstet die getrocknete ätherische Lösung. Das Sulfon hinterbleibt dann als gelbe ölige Flüssigkeit, die in Alkohol und Äther leicht, in Wasser so gut wie unlöslich ist.

0,1635 g Substanz gaben 0,3162 g CO_2, entsprechend 0,0862 g C = 52,72 % C und 0,0972 g H_2O, entsprechend 0,0108 g H = 6,60 % H.

Ber. auf die Formel $C_{14}H_{22}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 52,83	52,72 %
H = 6,92	6,60 „.

m-Phenylen-diallylsulfon, $C_{12}H_{14}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2C_3H_5)_2$. Man gewinnt dieses Sulfon durch 18stündiges Erhitzen von sulfinsaurem Salz und Allyljodid in alkoholischer

Lösung bei Wasserbadwärme. Es bildet einen festen, weißen, in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Körper, der nach dem Umkristallisieren aus reinem Alkohol weiße Kristallblättchen lieferte, die unter vorherigem Sinter bei 105° schmolzen.

0,1817 g Substanz gaben 0,3368 g CO_2, entsprechend 0,0918 g C = 50,52 % C und 0,0735 g H_2O, entsprechend 0,0082 g H = 4,51 % H.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{14}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 50,35	50,52 %
H = 4,89	4,51 „ .

In diesem m-Phenylendiallylsulfon liegt ein Körper mit zwei ungesättigten Radikalen vor. Nach früheren Versuchen[1]) war anzunehmen, daß ein solches Allylsulfon Chlor, Brom und Bromwasserstoff leicht aufzunehmen vermag. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, indem die Anlagerung des Halogens bezw. der Halogenwasserstoffsäure im Sinne der folgenden Gleichungen verläuft.

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2CH_2-CH=CH_2\\SO_2CH_2\,.\,CH=CH_2\end{cases} + 2X_2 = C_6H_4\begin{cases}SO_2.CH_2.CHX.CH_2X\\SO_2.CH_2.CHX.CH_2X\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2.CH_2\,.\,CH=CH_2\\SO_2.CH_2\,.\,CH=CH_2\end{cases} + 2HX = C_6H_4\begin{cases}SO_2.CH_2.CHX.CH_3\\SO_2.CH_2.CHX.CH_3\end{cases}.$$

m-Phenylendi-allylsulfondichlorid, $C_{12}H_{14}S_2O_4Cl_4 = C_6H_4(SO_2.C_3H_5Cl_2)_2$. Zur Darstellung dieses Chloradditionsproduktes wurden 2,0 g Phenylendiallylsulfon, in wenig Chloroform gelöst, und die Lösung in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche (400 ccm Inhalt entsprechend 1,25 g Cl) gegeben. Wird dann das Ganze längere Zeit geschüttelt, so verschwindet allmählich die Chlorfarbe, und nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt das Phenylendi-allylsulfondichlorid als gelbbraune, zähflüssige Masse zurück, die auch beim längeren Stehen nicht fest wurde. Der Körper entspricht der obigen Formel und enthält, wie nachstehende Analyse zeigt, vier Chloratome.

0,1991 g Subst. gaben 0,2690 g AgCl, entspr. 0,0665 g Cl = 33,40 % Cl.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{14}S_2O_4Cl_4$:	Gefunden:
Cl = 33,17	33,40 %.

[1]) J. Tröger u. A. Hinze, Dies. Journ. [2] 55, 202.

m-Phenylendi-allylsulfondibromid, $C_{12}H_{14}S_2O_4Br_4 = C_6H_4(SO_2C_3H_5Br_2)_2$. 2,2 g des Phenylen-disulfons und 2,2 g Brom, in Eisessiglösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, lieferten ein Reaktionsprodukt, das nach Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung als ölige Masse sich abschied. Nimmt man diese in Chloroform auf, verdunstet die getrocknete Chloroformlösung und beseitigt die letzten Spuren von Chloroform durch gelindes Erwärmen, so hinterbleibt das Bromid als ein gelbliches, zähes Öl, dessen Analyse einen Bromgehalt zeigt, der einer Anlagerung von vier Bromatomen entspricht.

0,5564 g Subst. gaben 0,6973 g AgBr, entspr. 0,2967 g Br = 53,32 % Br.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{14}S_2O_4Br_4$:	Gefunden:
Br = 52,80	53,32 %.

m-Phenylen-di-brompropylsulfon, $C_{12}H_{16}S_2O_4Br_2 = C_6H_4(SO_2C_3H_6Br)_2$. Während die obigen Chlor- und Bromadditionsprodukte nur als zähflüssige Substanzen erhalten werden konnten, führte die Anlagerung von Bromwasserstoff an das Phenylendiallylsulfon zu einer gut kristallisierenden Verbindung. Die Anlagerung von 2 Mol. HBr an das genannte Sulfon erreicht man, wenn letzteres im eingeschlossenen Rohre mit Eisessigbromwasserstoff 5 Stunden lang auf 130° erhitzt wird. Beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser erhält man erst eine braunschwarze zähe Masse, die aber nach einiger Zeit erhärtet und aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, weiße Kristallblättchen vom Schmelzp. 74° liefert.

0,1047 g Subst. gaben 0,0880 g AgBr, entspr. 0,0374 g Br = 35,72 % Br.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{16}S_2O_4Br_2$:	Gefunden:
Br = 35,71	35,72 %.

Uber die von unserer Seite ausgeführten Untersuchungen, das m-benzoldisulfinsaure Kalium mit Methylenjodid bezw. Äthylenbromid umzusetzen, mag hier nur in Kürze berichtet werden, da derartige Versuche einerseits von W. Autenrieth und R. Hennings[1]), andererseits von R. Otto und C. Casanova[2]) schon publiziert sind. Methylenjodid und m-benzoldisulfinsaures Kalium führten uns zu demselben Körper,

[1]) Ber. 35, 1398. [2]) Dies. Journ. [2] 36, 433.

$C_6H_4(SO_2CH_2J)_2$, der von W. Autenrieth und R. Hennings schon dargestellt worden ist. Wenn auch beide Stoffe nicht beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke eine quantitative Ausbeute geben, so reagieren sie doch schon unter diesen Verhältnissen miteinander und führten zu einem Reaktionsprodukte, das, aus Eisessig umkristallisiert, glänzende weiße Blättchen ergab, die den richtigen Jodgehalt zeigten (Ber. 52,26%, Gefunden 52,32% J). Wir führen diese Darstellungsweise hier nur an, da genannte Autoren den Körper erst beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der Komponenten unter Druck erhalten konnten, während bei unseren Versuchen, wenn man von der Ausbeute absieht, sich unter gewöhnlichem Drucke keine Schwierigkeiten darboten. Der Schmelzpunkt des von uns dargestellten Produktes lag niedriger als derjenige, welchen die genannten Autoren angeben. Wir fanden den Schmelzpunkt 248° (im Luftbad bestimmt), während von anderer Seite der Schmelzp. 263°—265° angegeben wird. Auch die Angabe von R. Otto und C. Casanova fanden wir bestätigt, daß Äthylenbromid und m-benzolsulfinsaures Salz in alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlichem Drucke reagierten. Wir erhielten gleich Otto einen bromfreien Körper, dessen Reinigung, durch Umkristallisieren aus rauchender Salpetersäure, uns allerdings nicht gelang. Wir haben diesen Versuch nicht in allzugroßem Maßstabe ausgeführt und dürfte sich schon die Angabe von den genannten Autoren bestätigen, da diese ja für das von ihnen bereitete Sulfon $C_6H_4(SO_2)_2C_2H_4$ eine Schwefelbestimmung als Beleganalyse anführen. Wir haben diese Versuche, die bereits ausgeführt waren, als die Arbeit von W. Autenrieth und R. Hennings erschien, nicht weitergeführt und überlassen es den genannten Autoren, die Otto und Casanovasche Angabe zu kontrollieren.

Im nachstehenden wurde ferner versucht, durch Einwirkung von Chloraceton bezw. Chloressigester zu Ketonen und Essigsäurederivaten zu gelangen, um deren physikalischen Eigenschaften kennen zu lernen und ihre chemischen Umsetzungen zu studieren.

m-Phenylen-disulfonaceton, $C_{12}H_{14}S_2O_6 = C_6H_4(SO_2CH_2COCH_3)_2$. Dieses Diketon erhält man, wenn man Chloraceton mit überschüssigem m-benzoldisulfinsaurem Kalium

in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Umsetzung, die sich durch starke Chlorkaliumabscheidung bemerkbar macht, engt man die alkoholische Lösung ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und kristallisiert schließlich den in Wasser unlöslichen Anteil aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Man erhält so das Phenylendisulfonaceton in Form gelblichweißer Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 150°—151°.

0,2222 g Substanz gaben 0,3694 g CO_2, entsprechend 0,1007 g C = 45,31 % C und 0,0852 g H_2O, entsprechend 0,0094 g H = 4,23 % H.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{14}S_2O_6$:	Gefunden:
C = 45,28	45,31 %
H = 4,40	4,23 „.

m-Phenylen-disulfonacetoxim, $C_{12}H_{16}S_2O_6N_2 = C_6H_4(SO_2CH_2C(NOH)CH_3)_2$. Dieses Dioxim erhält man, wenn man die alkoholische Lösung des m-Phenylendisulfonacetons mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und Natriumkarbonats (beide in konzentrierter wäßriger Lösung) versetzt und dann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Umsetzung gibt man zu der eingeengten Lösung Wasser und kristallisiert schließlich das in Wasser unlösliche Dioxim aus sehr verdünntem Alkohol um. Man erhält es so in gelben prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 198°—199°.

0,2198 g Substanz gaben 16,2 ccm N bei 21° und 744 mm, entsprechend 0,018047 g N = 8,21 % N.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{16}S_2O_6N_2$:	Gefunden:
N = 8,05	8,21 %.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf m-Phenylendisulfonaceton. Als die alkoholische Lösung des Diketons mit entsprechenden Mengen einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, resultierte eine braune Lösung, die nach dem Einengen auf Wasserzusatz ein braunes Reaktionsprodukt lieferte. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt und die nach einigem Stehen am Boden des Gefäßes sich abscheidenden Verunreinigungen von der überstehenden klaren Flüssigkeit getrennt. Letztere setzte nach und nach gelbe Kristallwarzen ab, während schließlich gelbliche Kri-

stalle zur Abscheidung gelangten. Die zuerst ausgeschiedenen Kristallwarzen schmolzen unter Zersetzung bei 152° und scheinen, wie nachstehende Stickstoffbestimmung zeigt, ein Monophenylhydrazon des m-Phenylendisulfonacetons, $C_{18}H_{20}S_2O_5N_2 = CH_3COCH_2.SO_2.C_6H_4.SO_2CH_2.C(N_2HC_6H_5)CH_3$, zu sein.

0,1007 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 18° und 752 mm, entsprechend 0,0070866 g N = 7,03 % N.

Ber. auf die Formel $C_{18}H_{20}S_2O_5N_2$:	Gefunden:
N = 6,86	7,03 %.

Das Filtrat von den bei 152° unter Zersetzung schmelzenden Kristallen setzte, wie oben schon erwähnt, gelbliche glänzende Kristalle ab, die bei 172° unter Zersetzung schmolzen und die, wie aus der folgenden Stickstoffbestimmung zu ersehen ist, aus einem Di-Phenylhydrazon des m-Phenylendisulfonacetons, $C_{24}H_{26}S_2O_4N_4 = C_6H_4[SO_2CH_2.C(N_2H.C_6H_5)CH_3]_2$, zu bestehen scheinen, das mit kleinen Mengen des Monohydrazons verunreinigt sein könnte.

0,1598 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 19° und 752 mm, entsprechend 0,016827 g N = 10,53 % N.

Ber. auf die Formel $C_{24}H_{26}S_2O_4N_4$:	Gefunden:
N = 11,24	10,53 %.

m-Phenylen-disulfonessigsäuremethylester, $C_{12}H_{14}S_2O_8 = C_6H_4(SO_2CH_2COOCH_3)_2$. Durch Umsetzung von Chloressigsäuremethylester und m-benzoldisulfinsaurem Kalium in alkoholischer Lösung gelangt man zu obigem Ester. Nach achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Reaktion vollendet, die alkoholische Lösung wurde dann abgedunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und das in Wasser unlösliche gelblichweiße Reaktionsprodukt aus Essigäther umkristallisiert. Man gewinnt so den obigen Ester in Form weißer derber Kristalle vom Schmelzp. 96°—97°.

0,2425 g Substanz gaben 0,3641 g CO_2, entsprechend 0,0993 g C = 40,94 % C und 0,0896 g H_2O, entsprechend 0,0099 g H = 4,08 % H.

Ber. auf die Formel $C_{12}H_{14}S_2O_8$:	Gefunden:
C = 41,14	40,94 %
H = 4,00	4,08 „.

m-Phenylen-disulfonessigsäureäthylester, $C_{14}H_{18}S_2O_8 = C_6H_4(SO_2CH_2COOC_2H_5)_2$. Bei Anwendung von

Chloressigsäureäthylester gelangt man, wenn man im übrigen der obigen Esterbereitung analog verfährt, zum genannten Ester. Derselbe bildet nach dem Umkristallisieren aus reinem Alkohol weiße Kristallblättchen vom Schmelzp. 86°—87°.

0,1992 g Substanz gaben 0,3232 g CO_2, entsprechend 0,0881 g C = 44,23 % C und 0,0818 g H_2O, entsprechend 0,0091 g H = 4,57 % H.

Ber. auf die Formel $C_{14}H_{18}S_2O_8$:	Gefunden:
C = 44,44	44,23 %
H = 4,76	4,57 „.

m-Phenylen-disulfonessigsäure, $C_6H_4(SO_2CH_2COOH)_2$. Behandelt man den oben genannten Diäthylester mit wäßriger Natronlauge in der Kälte, so tritt Lösung ein und auf Zusatz von Wasser bleibt die Flüssigkeit klar, ein Zeichen, daß der Ester durch die vorgenannte Behandlung ins Natriumsalz übergeführt ist. Wird die wäßrige Lösung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so kann man die m-Phenylendisulfonessigsäure durch Ausäthern entziehen. Nach Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung erhält man die Säure in weißen Kristallnadeln, die keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigten, was vermutlich darin seinen Grund hat, daß beim Erhitzen die Phenylendisulfonessigsäure Kohlendioxyd abspaltet und in das zugehörige Phenylendimethylsulfon übergeht. Es wurde deshalb zur weiteren Identifizierung derselben das Natriumsalz durch Neutralisation mit Natriumkarbonat bereitet und dieses Salz anstatt der freien Säure analysiert.

I. 0,1438 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° an Wasser 0,0188 g = 13,07 % H_2O.

II. 0,1438 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,0483 g Na_2SO_4, entsprechend 0,0156 g Na = 10,85 % Na.

Berechnet auf die Formel	Gefunden:	
$C_6H_4(SO_2.CH_2COONa)_2 + 3H_2O$:	I.	II.
H_2O = 12,86	13,07	—
Na = 10,95	—	10,85 %.

m-Phenylen-disulfonacetamid, $C_{10}H_{12}S_2O_6N_2$ = $C_6H_4(SO_2CH_2CONH_2)_2$. Dieses Amid erhält man, wenn man eine alkoholische Lösung von m-benzoldisulfinsaurem Kalium mit Monochloracetamid 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Eindunsten der alkoholischen Lösung scheidet

Wasser einen voluminösen Niederschlag ab, der durch Erhitzen der Lösung kristallinisch erhalten werden kann. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol läßt sich das Amid reinigen. Man gewinnt es so in weißen Kristallnadeln, die bei 229°—230° schmelzen. Erhitzt man das Amid stärker, so spaltet es Ammoniak ab, indem es vermutlich in ein Imid übergeht. Zu demselben Amid gelangt mau auch, wenn man den Phenylendisulfonessigsäureester bis zur eingetretenen Lösung mit 10 prozent. wäßrigem Ammoniak schüttelt und die Lösung dann bis zur Abscheidung des Amides stehen läßt.

0,2229 g Substauz gaben 18 ccm N bei 23° und 762 mm, entsprechend 0,02034 g N = 9,12 % N.

Ber. auf die Formel $C_{10}H_{12}S_2O_6N_2$:	Gefunden:
N = 8,75	9,12 %.

m-Phenylen-disulfonpropionsäureäthylester, $C_6H_4[SO_2CH(CH_3)COOC_2H_5]_2$. Derselbe entsteht aus m-benzoldisulfinsaurem Kalium und α-Brompropionsäureäthylester, wenn man die Komponenten in alkoholischer Lösung einige Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Einengen der alkoholischen Lösung schied sich auf Wasserzusatz der Ester als gelbliches Öl ab. Durch alkoholisches Kali wird der Ester bereits in der Kälte verseift. Verdünnt man nach dem Verseifen mit Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so läßt sich mittels Äther die Phenylendisulfonpropionsäure entziehen. Nach dem Abdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt die Säure als farblose ölige Substanz. Das aus der Säure mittels Baryumkarbonat gebildete Baryumsalz bildete wasserfreie weiße Kristalle von der Formel $C_6H_4(SO_2C_2H_4COO)_2Ba$.

0,2890 g Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1388 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0816 g Ba = 28,23 % Ba.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(SO_2C_2H_4COO)_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 28,24	28,23 %.

m-Phenylendisulfonbuttersäureäthylester, $C_{18}H_{26}S_2O_8 = C_6H_4[SO_2.C_3H_6COOC_2H_5]_2$. Um diesen Ester zu erhalten, haben wir α-brombuttersaures Äthyl und m-benzoldisulfinsaures Kalium in alkoholischer Lösung 3 Tage lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Das Reaktionsprodukt läßt sich

nach Abdunsten des Alkohols und Zufügen von Wasser mittels Äther entziehen. Nach Abdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt der Ester als kristallinischer Körper und wird nunmehr aus Alkohol umkristallisiert. Man gewinnt ihn so in Form weißer Kristallnadeln vom Schmelzp. 96°.

0,1668 g Substanz gaben 0,3042 g CO_2, entsprechend 0,0829 g C = 49,70 % C und 0,0841 g H_2O, entsprechend 0,0093 g H = 5,57 % H.

Ber. auf die Formel $C_{18}H_{26}S_2O_8$:	Gefunden:
C = 49,77	49,70 %
H = 5,99	5,57 „ .

Wird der genannte Ester mit alkoholischem Kali in der Kälte behandelt, so tritt Verseifung ein und aus der mit Wasser verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung läßt sich die m-Phenylendisulfonbuttersäure mittels Äther entziehen. Die so gewonnene ölige Säure wurde mittels Baryumkarbonat in ihr Baryumsalz übergeführt. Letzeres bildet weiße, rosettenförmig angeordnete Kristallnadeln.

0,2154 g Substanz gaben 0,0978 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0575 g Ba = 26,69 % Ba.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(SO_2C_3H_6COO)_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 26,70	26,69 %.

m-Phenylendithiosulfonsaures Kalium, $C_6H_4(SO_2SK)_2$. Wird m-benzoldisulfinsaures Kalium 12 Stunden lang in wäßriger konzentrierter Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Schwefel über freier Flamme erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit gelblich und beim Einengen des Filtrats scheidet sich ein gelblich gefärbtes Produkt ab, das aus Alkohol, in dem es sehr wenig löslich ist, unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert wurde. Man erhält somit das Kaliumsalz der genannten Dithiosulfonsäure in Form langer weißer Kristallnadeln. Die Bildung des Salzes erfolgt einfach durch Schwefelaufnahme gemäß der Gleichung:

$$C_6H_4(SO_2K)_2 + 2S = C_6H_4(SO_2SK)_2.$$

Das genannte Salz ist bereits von uns in einer kurzen Notiz[1]) erwähnt worden. Wir erhielten es früher durch Einwirkung von m-Benzoldisulfonchlorid auf eine konzentrierte

[1]) Ber. 35, 2164.

wäßrige Lösung von Kaliumsulfid. In der angegebenen Mitteilung wurde es als sirupöses, allmählich fest werdendes Produkt von stark hygroskopischer Beschaffenheit beschrieben. Diese Angaben sind im obigen Sinne zu berichtigen, indem neue Versuche gelehrt haben, daß auch ein solches Produkt durch schwach mit Wasser verdünnten Alkohol umkristallisiert werden kann. Da bei der Einwirkung von K_2S auf m-Benzoldisulfonchlorid neben dem genannten Salze auch eine reichliche Menge des m-benzoldisulfonsauren Kaliums sich bildet, so dürfte diese neuerwähnte Bereitungsweise der älteren entschieden vorzuziehen sein.

0,1360 g Substanz gaben 0,0686 g K_2SO_4, entsprechend 0,0307 g K = 22,57 % K.

Ber. auf die Formel $C_6H_4(SO_2SK)_2$:	Gefunden:
K = 22,54	22,57 %.

Im Anschluß an die Versuche mit m-Benzoldisulfinsäure haben wir auch einige mit dem Kaliumsalz der p-Benzoldisulfinsäure ausgeführt.

p-Benzoldisulfinsaures Kalium, $C_6H_4(SO_2K)_2$. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Salzes diente das p-Benzoldisulfonchlorid, welches aus p-benzoldisulfonsaurem Kalium durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid dargestellt wurde. Das p-benzoldisulfonsaure Kalium ist, wie schon eingangs der Abhandlung mitgeteilt wurde, in der Mutterlauge vom m-benzoldisulfonsauren Kalium enthalten. Da die Mutterlauge zuweilen auch ein Gemisch beider Salze enthält, deren Trennung nur sehr schwierig auszuführen ist, so wurde in derartigen Fällen das aus dem Salzgemisch mit Fünffach-Chlorphosphor entstehende Chloridgemisch (m und p) durch Umkristallisieren aus heißem Ligroïn getrennt. Das p-Benzoldisulfonchlorid scheidet sich dann aus der heißen Ligroïnlösung zunächst aus und bildet weiße glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 132°. Das Chorid wurde analog der Darstellung des Kaliumsalzes der m-Benzoldisulfinsäure in p-benzoldisulfinsaures Kalium umgesetzt. Dem Reaktionsprodukt entzieht man schließlich mittels heißem Alkohol das Kaliumsalz. Fügt man zu der wäßrigen konzentrierten Lösung dieses Salzes verdünnte Schwefelsäure, so läßt sich mittels Äther die freie p-Benzoldisulfinsäure entziehen und hinterbleibt nach Abdunsten der vorher

getrockneten ätherischen Lösung in Form von kleinen weißen Kristallen. Zur weiteren Identifizierung dieser Säure wurde dieselbe ins Baryumsalz, $C_6H_4(SO_2)_2Ba$, verwandelt. Dasselbe resultierte als weißes Salz und zeigte, wie aus nachstehender Analyse zu ersehen, die richtige Zusammensetzung.

0,3132 g Substanz gaben 0,2136 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1256 g Ba = 40,10 % Ba.

Ber. auf die Formel $C_6H_4(SO_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 40,17	40,10 %.

Da wir nur mit geringem Material zu thun hatten, so haben wir zur weiteren Charkterisierung nur noch das nachstehende Sulfon bereitet und untersucht.

p-Phenylendimethylsulfon, $C_8H_{10}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2CH_3)_2$. Dieses Sulfon erhält man, wenn man obiges Kaliumsalz mehrere Stunden lang mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung erhitzt. Nach dem Einengen der alkoholischen Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Wasser hinterblieb das Sulfon als wasserunlöslicher kristallinischer Körper, der aus Alkohol in weißen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 255°—256° erhalten werden kann.

0,2324 g Substanz gaben 0,3506 g CO_2, entsprechend 0,0956 g C = 41,13 % C und 0,0903 g H_2O, entsprechend 0,01 g H = 4,30 % H.

Ber. auf die Formel $C_8H_{10}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 41,02	41,13 %
H = 4,28	4,30 „.

Im Anschluß hieran haben wir eine Disulfinsäure vom Toluol dargestellt. Als Ausgangsmaterial hierzu diente das nachfolgende bereits bekannte Chlorid, dessen Bereitung in folgender Weise gelang.

1,2,4-Toluoldisulfonchlorid, $C_6H_3CH_3(SO_2Cl)_2$. 1000 g Toluol wurden nach und nach mit rauchender Schwefelsäure (2000 g) in einem geräumigen Kolben 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Wasser sich klar mischte. Die mit Wasser stark verdünnte Reaktionsflüssigkeit wurde mit Ätzkalk neutralisiert, die Flüssigkeit vom Gips getrennt und im Filtrat ein eventueller Überschuß von Kalk durch vorsichtiges Einleiten von CO_2 entfernt. Man setzt dann das wasserlösliche Kalksalz der Sulfonsäure mit

Pottasche ins Kaliumsalz um, trennt vom kohlensauren Kalk und dampft das Filtrat zur Trockne. Man erhält so zunächst ein Gemisch von p- und o-toluolmonosulfonsaurem Kalium. Das getrocknete Salzgemisch wird nun von neuem 3—4 Stunden lang mit rauchender Schwefelsäure auf 160°—170° erhitzt und das erhaltene schwarzbraune dickflüssige Reaktionsgemisch nach dem Verdünnen mit Wasser in der oben angedeuteten Weise in das Kaliumsalz übergeführt. Die konzentrierte heiße wäßrige Lösung des Kaliumsalzes versetzt man hierauf mit Alkohol, wodurch das Kaliumsalz der 1,2,4-Toluoldisulfonsäure vollständig gefällt wird, während das Kaliumsalz von noch unveränderter Monosulfosäure in Lösung verbleibt. Durch Umkristallisieren wurde das Kaliumsalz der Disulfosäure gereinigt und nach dem Trocknen mit PCl_5 in das Disulfonchlorid umgesetzt. Das Chlorid wurde aus Äther umkristallisiert und ergab kompakte Kristalle vom richtigen Schmelzpunkt 52°. Durch eine Analyse wurde die Reinheit dieses Chlorides bestätigt.

Gefunden: 24,32 % Cl, berechnet: 24,56 %.

1,2,4-Toluoldisulfinsaures Kalium, $C_7H_6S_2O_4K_2 = C_6H_3(CH_3)(SO_2K)_2$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde das obige Chlorid in der bekannten Weise mittels Zinkstaub und Wasser bei Wasserbadwärme ins Zinksalz verwandelt. Das so gewonnene rohe, mit Zinkstaub und Chlorzink gemischte Zinksalz der Toluoldisulfinsäure wird nunmehr durch längeres Erwärmen mit einer konzentrierten wäßrigen Kaliumkarbonatlösung ins Kaliumsalz umgesetzt und der Abdampfrückstand des Salzes wiederholt mit heißem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterbleibt das Salz als ein amorphes, gelbliches Pulver, das meist etwas Kaliumkarbonat noch beigemengt enthält und infolge dessen hygroskopische Eigenschaften aufweist. Zur Reindarstellung dieses Salzes, zwecks Analyse wurde die aus der wäßrigen Lösung des Salzes durch verdünnte Schwefelsäure freigemachte Sulfinsäure ausgeäthert und der Verdunstungsrückstand der getrockneten ätherischen Lösung mit Kaliumkarbonat vorsichtig neutralisiert. Filtriert man die neutralisierte Flüssigkeit ab und engt sie bis zur Kristallisation ein, so erhält man das Salz in wetzsteinförmigen Kristallen.

0,3758 g Substanz gaben 0,2170 g K_2SO_4, entsprechend 0,0972 g K = 25,86 % K.

Ber. auf die Formel $C_6H_3(CH_3)(SO_2K)_2$:	Gefunden:
K = 26,35	25,86 %.

Das analog dem Kaliumsalz aus der Disulfinsäure bereitete 1,2,4-toluoldisulfinsaure Natrium, $C_7H_6(SO_2Na)_2$, bildet weiße Kristalle.

0,3055 g Substanz gaben 0,1652 g Na_2SO_4, entsprechend 0,0535 g Na = 17,51 % Na.

Ber. auf die Formel $C_7H_6(SO_2Na)_2$:	Gefunden:
Na = 17,42	17,51 %.

Das aus der Disulfinsäure durch Neutralisieren mit Baryumkarbonat dargestellte 1,2,4-toluoldisulfinsaure Baryum, $C_7H_6(SO_2)_2Ba$, bildet kleine weiße Kristalle.

0,3854 g Substanz gaben 0,2535 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1490 g Ba = 38,66 % Ba.

Ber. auf die Formel $C_7H_6(SO_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 38,59	38,66 %.

1,2,4-Toluoldisulfinsaures Zink, $C_7H_6(SO_2)_2Zn$. Wird das durch Einwirkung von Zinkstaub auf Toluoldisulfonchlorid entstehende Reaktionsgemisch, das neben unverändertem Zinkstaub und Chlorzink das Zinksalz der Toluoldisulfinsäure enthält, mit kaltem Wasser behandelt, so geht sowohl das Chlorzink als auch das toluoldisulfinsaure Zink in Lösung. Beim starken Einengen der wäßrigen Lösung scheidet sich jedoch der größte Teil des Chlorzinks ab und in der Mutterlauge ist das mit etwas Chlorzink verunreinigte toluoldisulfinsaure Zink enthalten, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Nachwaschen mit Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in weißen, dünnen Kristallnadeln erhalten wird, deren Wassergehalt wegen ungenügender Substanzmenge nicht bestimmt wurde.

0,3240 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0922 g ZnO, entsprechend 0,0739 g Zn = 22,80 % Zn.

Ber. auf die Formel $C_7H_6(SO_2)_2Zn$:	Gefunden:
Zn = 22,96	22,80 %.

1,2,4-Toluoldisulfinsäure, $C_7H_6(SO_2H)_2$. Die aus dem Kaliumsalz durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure freigemachte Disulfinsäure ist wasserlölich und muß der an-

gesäuerten Lösung mittels Äther entzogen werden. Die getrocknete ätherische Lösung liefert nach dem Abdunsten des Äthers die Säure als eine ölige, leicht in Wasser lösliche Substanz, die blaues Lackmuspapier erst rötet und bei Gegenwart von Feuchtigkeit schließlich bleicht.

Spaltung der 1,2,4-Toluoldisulfinsäure durch Wasser. Wird eine wäßrige Lösung des Kaliumsalzes dieser Säure nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure, die nötig ist, um aus dem Salz die Sulfinsäure in Freiheit zu setzen, und weiterem Zusatz von Wasser einige Stunden lang im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt, so findet die Abscheidung eines weißen, amorphen, in Wasser unlöslichen Pulvers statt, in dem, wie nachstehende Analyse zeigt, ein Toluylenester der Toluylendithiosulfonsäure, $C_7H_6(SO_2S)_2C_7H_6$, vorliegt, während das saure Filtrat die Toluoldisulfonsäure gelöst enthält und infolgedessen saure Reaktion besitzt. Die Bildung des genannten Esters findet ihre Erklärung durch nachfolgende Gleichung:

$$3\,C_7H_6(SO_2H)_2 = C_7H_6(SO_2S)_2C_7H_6 + C_7H_6(SO_2OH)_2 + 2\,H_2O.$$

0,1464 g Substanz gaben 0,3651 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0501 g S = 34,22 % S.

Ber. auf die Formel $C_{14}H_{12}S_4O_4$:	Gefunden:
S = 34,40	34,22 %.

Einwirkung von Halogen auf 1,2,4-toluoldisulfinsaures Kalium. Gibt man eine konzentrierte wäßrige Lösung des genannten disulfinsauren Salzes in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche, so verschwindet die Chlorfärbung und 1,2,4-Toluoldisulfonchlorid vom Schmelzpunkt 52° scheidet sich ab. Schüttelt man eine wäßrige Lösung des obigen Salzes mit Bromwasser, so resultiert, wenn man einen Bromüberschuß vermeidet, das 1,2,4-Toluoldisulfonbromid, $C_7H_6(SO_2Br)_2$ als weißer fester Körper, der nach dem Umkristallisieren aus Äther den Schmelzpunkt 78° ergab.

0,1460 g Substanz gaben 0,1448 g AgBr, entsprechend 0,0616 g Br = 42,19 % Br.

Ber. auf die Formel $C_7H_6(SO_2Br)_2$:	Gefunden:
Br = 42,33	42,19 %.

Die Einwirkung von wäßriger Jodjodkaliumlösung auf das toluoldisulfinsaure Salz verlief analog wie bei der m-Benzol-

disulfinsäure; es entstand kein Sulfonjodid, sondern das Jod führte die Disulfinsäure in Toluoldisulfonsäure über.

1,2,4-Toluoldisulfinsäuremethylester, $C_9H_{12}S_2O_4 = C_7H_6(SOOCH_3)_2$. Diesen Ester erhält man, wenn toluoldisulfinsaures Kalium in alkoholischer Lösung mit Chlorkohlensäuremethylester 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die Verarbeitung geschah analog der Benzolverbindung. Der Ester bildet ein gelbliches zähes Öl.

0,2054 g Substanz gaben 0,3260 g CO_2, entsprechend 0,0889 g C = 43,28 % C und 0,0952 g H_2O, entsprechend 0,0105 g H = 5,11 % H.

Ber. auf die Formel $C_7H_6(SO_2)_2CH_3$:	Gefunden:
C = 43,55	43,28 %
H = 4,84	5,11 „.

Nachstehend sind einige Sulfone beschrieben, deren Darstellung durch Einwirkung von Halogenalkyl auf 1,2,4-toluoldisulfinsaures Kalium am besten unter Druck erfolgt.

1,2,4-Toluylendimethylsulfon, $C_9H_{12}S_2O_4 = C_7H_6(SO_2CH_3)_2$. Entsteht, wenn man 1,2,4-toluoldisulfinsaures Kalium in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Zur Reinigung wurde das Sulfon in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Man gewinnt es so in weißen Kristallen, die nochmals aus reinem Alkohol umkristallisiert, weiße Kristallblättchen vom Schmelzp. 153°—154° darstellen.

0,1795 g Substanz gaben 0,2886 g CO_2, entsprechend 0,0787 g C = 43,84 % C und 0,0695 g H_2O, entsprechend 0,00772 g H = 4,30 % H.

Ber. auf die Formel $C_9H_{12}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 43,55	43,84 %
H = 4,84	4,30 „.

1,2,4-Toluylendiäthylsulfon, $C_{11}H_{16}S_2O_4 = C_7H_6(SO_2C_2H_5)_2$. Nach 17 stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von toluoldisulfinsaurem Kalium und Jodäthyl im geschlossenen Rohre bei Wasserbadtemperatur war die Umsetzung erfolgt. Die alkoholische Lösung wurde abgedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, worauf das Sulfon als öliger Körper sich abschied. Aus Äther gewinnt man das Sulfon in weißen Kristallen. Nicht in allen Fällen konnte der Körper kristallinisch erhalten werden, doch zeigte auch das ölige Produkt die richtige Zusammensetzung.

0,2400 g Substanz gaben 0,4100 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0563 g S = 23,45 % S.

Ber. auf die Formel $C_{11}H_{16}S_2O_4$:	Gefunden:
S = 23,19	23,45 %.

1,2,4-Toluylendi-n-propylsulfon, $C_{13}H_{20}S_2O_4 = C_7H_6(SO_2C_3H_7)_2$. Wird beim zehnstündigen Erhitzen der alkoholischen Lösung von toluoldisulfinsaurem Kalium mit n-Propyljodid erhalten. Die eingedunstete alkoholische Lösung versetzt man zur Entfernung von freigemachtem Jod mit einigen Tropfen Natriumthiosulfatlösung und verdünnt alsdann mit Wasser. Der Ätherauszug scheidet beim längeren Stehen einen festen Körper ab, der wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, gut ausgeprägte rechteckige Kristalle vom Schmelzp. 83°—84° lieferte.

0,1427 g Substanz gaben 0,2682 g CO_2, entsprechend 0,0731 g C = 51,22 % C und 0,0873 g H_2O, entsprechend 0,0097 g H = 6,79 % H.

Ber. auf die Formel $C_{13}H_{20}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 51,32	51,22 %
H = 6,57	6,79 „.

1,2,4-Toluylendibutylsulfon, $C_{15}H_{24}S_2O_4 = C_7H_6(SO_2C_4H_9)_2$. Das Sulfon wurde durch 17stündiges Erhitzen von sulfinsaurem Salz und Butyljodid in alkoholischer Lösung im Rohr bereitet. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Versetzen des Rückstandes mit Wasser wurde das Sulfon ausgeäthert, die getrocknete ätherische Lösung zur Entfernung des freien Jods mit Quecksilber geschüttelt und das ätherische Filtrat durch Abdunsten vom Äther befreit. Das Sulfon erhält man auf diese Weise als gelbes dickes Öl.

0,1806 g Substanz gaben 0,3580 g CO_2, entsprechend 0,0976 g C = 54,05 % C und 0,1099 g H_2O, entsprechend 0,0122 g H = 6,76 % H.

Ber. auf die Formel $C_{15}H_{24}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 54,22	54,05 %
H = 7,22	6,76 „.

1,2,4-Toluylendiallylsulfon, $C_{13}H_{16}S_2O_4 = C_7H_6(SO_2C_3H_5)_2$. Man erhält dieses Sulfon, wenn man eine alkoholische Lösung des sulfinsauren Salzes mit Allyljodid ca. 20 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abdunsten des Alkohols und Versetzen mit Wasser entsteht dann eine schmierige Abscheidung. Äthert man jetzt aus, entfernt aus der ätherischen Lösung das Jod durch Schütteln mit

Quecksilber und verdunstet die getrocknete filtrierte ätherische Lösung, so erhält man weiße Kristalle, die nochmals aus Alkohol umkristallisiert, weiße Kristallblättchen vom Schmelzp. 89°—90° lieferten.

0,1508 g Substanz gaben 0,2866 g CO_2, entsprechend 0,0781 g C = 51,79 % C und 0,0677 g H_2O, entsprechend 0,0075 g H = 4,97 % H.

Ber. auf die Formel $C_{13}H_{16}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 52,00	51,79 %
H = 5,33	4,97 „ .

1,2,4-Toluylendisulfonaceton, $C_{13}H_{16}S_2O_6 = C_7H_6(SO_2CH_2COCH_3)_2$. Dasselbe wurde aus sulfinsaurem Salz und Chloraceton durch ca. achtstündiges Erhitzen in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur gewonnen. Nach Abdunsten des Alkohols entstand auf Zusatz von Wasser ein brauner, etwas klebriger Körper, der zur Beseitigung von etwas anhaftendem Chloraceton mit kaltem Äther gewaschen wurde. Das auf diese Weise erhaltene Produkt lieferte schließlich nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle das obige Sulfon in prismatischen Nadeln von gelblichweißer Farbe. Das Sulfon besaß den Schmelzp. 127°.

0,1802 g Substanz gaben 0,3092 g CO_2, entsprechend 0,0843 g C = 46,78 % C und 0,0804 g H_2O, entsprechend 0,0089 g H = 4,93 % H.

Ber. auf die Formel $C_{13}H_{16}S_2O_6$:	Gefunden:
C = 46,99	46,78 %
H = 4,81	4,93 „ .

1,2,4-Toluylendisulfonessigsäureäthylester, $C_7H_6(SO_2CH_2COOC_2H_5)_2$. Dieser Ester wird durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von toluoldisulfinsaurem Salz auf Chloressigsäureäthylester erhalten. Nach neunstündigem Erwärmen bei Wasserbadtemperatur war die Umsetzung beendet. Der Ester ist ölig und läßt sich mittels Äther, worin er nicht allzu leicht löslich ist, dem vom Alkohol befreiten Reaktionsgemische entziehen. Er bildet ein hellgelbes, dickes, zähes Öl, das sich bereits in der Kälte mit alkoholischem Ätzkali verseifen läßt. Verdünnt man die Verseifungsflüssigkeit mit Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so läßt sich die 1,2,4-Toluylendisulfonessigsäure, $C_7H_6(SO_2CH_2COOH)_2$

mittels Äther leicht entziehen. Die freie Säure war ölig und wurde in ihr Baryumsalz verwandelt. Das Baryumsalz bildet ein weißes Pulver.

0,1992 g Substanz gaben 0,0986 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0579 g Ba = 29,06 % Ba.

Berechnet auf die Formel $C_7H_6(SO_2CH_2COO)_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 29,08	29,06 %.

1,2,4-Toluylendisulfonacetamid, $C_{11}H_{14}S_2O_6N_2 = C_7H_6(SO_2CH_2CONH_2)_2$. Die Darstellung dieses Amides erfolgte durch ca. siebenstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von toluoldisulfinsaurem Kalium mit Monochloracetamid auf dem Wasserbade. Die eingedunstete alkoholische Lösung ergab nach dem Hinzufügen von Wasser einen weißen voluminösen Niederschlag, der, aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert, weiße Nadeln lieferte, die bei 230° unter Zersetzung schmolzen.

0,1946 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 22° und 760 mm, entsprechend 0,016542 g N = 8,50 % N.

Ber. auf die Formel $C_{11}H_{14}N_2S_2O_6$:	Gefunden:
N = 8,38	8,50 %.

1,2,4-Toluylendisulfonbuttersäureäthylester, $C_7H_6(SO_2C_3H_6COOC_2H_5)_2$. Dieser Ester bildet sich, wenn eine alkoholische Lösung von toluoldisulfinsaurem Salz mit α-Brombuttersäureäthylester 3 Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die eingedunstete alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt und der sich hierbei abscheidende ölige Körper ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt der Ester als zähes gelbes Öl. Durch alkoholisches Kali wurde der Ester verseift. Die aus dem Kaliumsalz durch Mineralsäure freigemachte und mit Äther entzogene Toluylendisulfonbuttersäure, $C_7H_6(SO_2C_3H_6COOH)_2$, bildet ein gelbes Öl. Das aus der Säure gewonnene Baryumsalz stellt weiße Kristallblättchen dar.

0,2146 g Substanz gaben 0,0948 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0557 g Ba = 25,96 % Ba.

Ber. auf die Formel $C_{15}H_{18}S_2O_8Ba$:	Gefunden:
Ba = 25,99	25,96 %.

Zum Schluß mag noch ein Versuch hier angeführt sein, der beweckte, eine der Naphtalinreihe angehörige Disulfinsäure darzustellen. Nach der Vorschrift von R. Ebert[1]) wurde eine Disulfonsäure des Naphtalins bereitet und aus dem Kaliumsalz derselben in bekannter Weise das Dichlorid gewonnen. Obgleich, wie nachstehende Analyse zeigt, das Chlorid den richtigen Chlorgehalt besitzt, war es schwer, die Frage nach der Konstitution dieses Disulfonchlorides zu entscheiden, da der Schmelzpunkt des erwähnten Chlorides wahrscheinlich infolge kleiner Verunreinigungen scheinbar etwas zu niedrig gefunden wurde.

0,2371 g Substanz gaben 0,2132 g AgCl, entsprechend 0,0527 g Cl = 22,22 % Cl.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$:	Gefunden:
Cl = 21,84	22,22 %.

Das Chlorid wurde nun in bekannter Weise mittels Zinkstaubs in das Zinksalz der Disulfinsäure übergeführt. Die Reaktion ging allerdings nur langsam von statten, man muß deshalb längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen, um eine Umsetzung zu erzielen. Auch um das Zinksalz mit Kaliumkarbonat in das Kaliumsalz der Disulfinsäure umzusetzen, ist anhaltendes Erhitzen notwendig. Das Kaliumsalz wurde schließlich mit Alkohol gereinigt. Säuert man die wäßrige Lösung des so gewonnenen naphtalindisulfinsauren Kaliums an, so erhält man eine Naphtalindisulfinsäure in fester Form, die analog den sonstigen bekannten Sulfinsäuren bleichende Eigenschaften aufweist. Wegen ungenügender Salzmenge mußte eine weitere Charakterisierung unterbleiben. Wir haben nur noch versucht, den Rest des Salzes mit Jodmethyl in ein Naphtylendimethylsulfon, $C_{10}H_6(SO_2CH_3)_2$, umzusetzen. Nach dreistündiger Einwirkung der Komponenten in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur ergab die vom Alkohol befreite Lösung auf Wasserzusatz das Sulfon als festen Körper, der nicht kristallinisch erhalten werden konnte, sondern aus seiner Lösung in Alkohol sich wieder amorph abschied. Die Analyse spricht für ein Sulfon obiger Formel.

[1]) R. Ebert u. V. Merz, Ber. 9, 592.

0,1824 g Substanz gaben 0,3382 g CO_2, entsprechend 0,0922 g C = 50,54 % C und 0,0658 g H_2O, entsprechend 0,0073 g H = 4,00 % H.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{12}S_2O_4$:	Gefunden:
C = 50,70	50,54 %
H = 4,23	4,00 „.

Wenn diese letzten Versuche in der Naphtalinreihe auch nur als orientierende gelten mögen, so scheinen doch in der Naphtalinreihe Disulfinsäuren zu existieren, was nach den negativen Angaben, die sich hierüber in der Literatur befinden, allerdings nicht anzunehmen war. Es scheint allerdings, als wenn hoch schmelzende Sulfonchloride nach der Ottoschen Methode mangelhafte Ausbeuten an Sulfinsäuren ergeben, da eben Wasser bei längerem starken Erhitzen die Sulfonchloride in Sulfonsäuren umwandelt. Versuche, die mit Benzoltrisulfonchlorid neuerdings unternommen sind und die zu einer Trisulfinsäure führen sollen, scheinen wenigsten dafür zu sprechen. Über die letztgenannten Versuche soll bald berichtet werden.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXII. Über kolloïdale Halogensilber;

von

A. Lottermoser.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde die Darstellung der Hydrosole des Chlor-, Brom- und Jodsilbers beschrieben. Man gewinnt dieselben aus dem Hydrosole des Silbers, indem man dieses im flüssigen Zustande mit den entsprechenden Halogenen am zweckmäßigsten in gelöster Form, und zwar Chlor und Brom in wäßriger, Jod in alkoholischer Lösung behandelt. Die gewonnenen Hydrosole stellen weiße bis gelbe milchähnliche Flüssigkeiten dar, welche nach und nach ein Sediment absetzen. Dieses ist aber als festes Hydrosol zu betrachten, da es sich durch Umschütteln wieder in den ursprünglichen Zustand zurückbringen läßt. Gegen Elektrolyte sind die Halogensilberhydrosole sehr empfindlich und werden in die entsprechenden Gele übergeführt, dagegen läßt sich z. B. das Jodsilberhydrosol zum Sieden erhitzen zum Zwecke der Entfernung des von der Darstellung herrührenden Alkohols, ohne den Hydrosolzustand hierdurch zu gefährden. Immerhin ist aber die Reindarstellung des Jodsilberhydrosoles eine umständliche Arbeit, da man genötigt ist, zuerst das Silberhydrosol nach der Schneiderschen Methode zu reinigen. Es ist mir aber gelungen, auf einem anderen und sehr einfachen Wege ein sehr reines Jodsilberhydrosol zu gewinnen.

Denigès[2]) hat eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure und deren Salzen mit Hülfe von Silbernitrat ausgearbeitet, bei welcher als Indikator etwas Jodkalium zugesetzt wird, so daß sich der Endpunkt der Reaktion: $2KCN + AgNO_3 = KAg(CN)_2 + KNO_3$ durch Ausscheidung von Jodsilber kenntlich macht. Diese Methode

[1]) E. v. Meyer u. A. Lottermoser, dies. Journ. [2] 56, 247.

[2]) Ann. chim. phys. [7] 6, 381—428.

ist auch bei Gegenwart von Ammoniak anwendbar, da bekanntlich Jodsilber von Ammoniak nicht wie Chlor- oder Bromsilber gelöst wird. Denigès beobachtete nun, daß das aus ammoniakalischer Lösung ausgeschiedene Jodsilber beim Versuche es abzufiltrieren (und dieser Fall mußte eintreten bei Bestimmung von löslichen Jodiden mit überschüssiger Silberlösung und Zurücktitration dieses Überschusses nach vorliegender Methode) meist durch das Filter geht. Denigès half daher diesem Übelstande durch Zusatz von Chlorammonium ab, welcher in der Tat ein klares Filtrat ermöglicht. Diese Erscheinung hat nun keinen anderen Grund als den, daß das Jodsilber unter den Umständen, wie sie bei dieser maßanalytischen Methode obwalten, sich wenigstens teilweise nicht als Gel abscheidet, sondern im Hydrosolzustande verbleibt, also vom Filter nicht zurückgehalten werden kann. Der Zusatz des Elektrolyten (andere Salze haben natürlich die gleiche Wirkung wie Chlorammonium) hat den Zweck, das Hydrosol des Jodsilbers in das Gel überzuführen, also filtrierfähig zu machen. Ich habe nun diese Verhältnisse einer näheren Untersuchung unterworfen, und habe zunächst feststellen können, daß in konzentrierten Lösungen, welche aber für maßanalytische Untersuchungen nicht in Betracht kommen, sich Jodkalium und andere lösliche jodwasserstoffsaure Salze und Silbernitrat auch bei Gegenwart von Ammoniak vollständig zum Gel des Jodsilbers umsetzen. Dagegen tritt bei Konzentrationen, die 2% nicht überschreiten, nur Bildung des Hydrosoles namentlich dann sicher ein, wenn Jodkalium etwas im Überschusse bleibt, also die Silberlösung in die Jodkaliumlösung eingegossen wird. Das entstandene Hydrosol des Jodsilbers, welches vollkommen dem durch Umsetzung des Silberhydrosoles mit alkoholischer Jodlösung gebildeten gleicht, ist natürlich noch durch Elektrolyte als Ammoniak, Kaliumnitrat und etwas Jodkalium verunreinigt. Durch Dialyse läßt es sich zwar weitgehend reinigen, aber Spuren von Ammoniak hält es doch leicht zurück, obgleich man annehmen sollte, daß durch die im Verhältnis zur vorerst gebildeten Jodsilberammoniakverbindung ungeheuren Mengen Wasser, die bei der Dialyse naturgemäß zur Anwendung

gebracht werden, diese Verbindung vollkommen in Ammoniak und Jodsilber zerfallen müßte. Dagegen läßt sich auf andere Weise das Jodsilberhydrosol vollständig ammoniakfrei gewinnen: es setzen sich nämlich Jodkalium und Silbernitrat auch ohne Zusatz von Ammoniak, wenn nur die Lösungen nicht konzentrierter als 2prozent. angewendet werden, derart miteinander um, daß das Hydrosol des Jodsilbers entsteht. Allerdings muß auch hier möglichst dafür gesorgt werden, daß stets ein Überschuß an Jodkalium vorhanden ist, und namentlich gilt dies für Lösungen, deren Gehalt 0,5 % — 0,75 % überschreitet. Immerhin wäre die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß das Doppelsalz AgJ . KJ hierbei eine nicht ganz unwesentliche Rolle spielt, wenn man sich auch nicht verhehlen darf, daß auch dieses ebenso wie die Ammoniakjodsilberverbindung durch reines Wasser vollkommen zersetzt wird. Eine Stütze für diese Anschauung würde die Möglichkeit geben, durch Zersetzung des besagten Doppelsalzes mit viel Wasser das Jodsilberhydrosol zu gewinnen. Jedoch zeigt der Versuch, daß beim Eingießen einer Lösung von Jodsilber in Jodkalium in viel Wasser nicht das Hydrosol des Jodsilbers entsteht, sondern sich ungeheuer fein verteiltes, aber kristallinisches Jodsilber ausscheidet, welches sich bald absetzt. Das gebildete Jodsilber macht denselben Eindruck, wie in der Kälte gefälltes Baryumsulfat.

Ganz in gleicher Weise läßt sich auch, hier natürlich aber stets in Abwesenheit von Ammoniak, das Hydrosol des Bromsilbers durch Umsetzung von Bromkalium mit Silbernitrat gewinnen, wenn man die gleichen Konzentrationen wie bei Darstellung des Jodsilberhydrosoles innehält.

Merkwürdigerweise entsteht aber bei Umsetzung von Silbernitrat mit Chlornatrium usw. auch in sehr stark verdünnter Lösung stets auch eine in der Durchsicht bläulich getrübte Flüssigkeit, die bald Chlorsilber absetzt. Die Reaktion verläuft überhaupt ganz ähnlich wie die oben erwähnte Zersetzung des Doppelsalzes AgJ . KJ durch viel Wasser.

Berichtigung;

von

O. Hinsberg.

Bei Abfassung meiner Abhandlung „Über die Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf aromatische Verbindungen“[1]), welche sich u. a. mit der Reaktion zwischen Anilin und Benzolsulfinsäure beschäftigt, war mir die Abhandlung E. v. Meyers „Zur Kenntnis der p-Toluolsulfinsäure“[2]) unbekannt. Ich würde sonst nicht unterlassen haben, dort zu erwähnen, daß sich E. v. M. bereits vor mir mit einer der eben genannten ähnlichen Reaktion (Einwirkung von Toluolsulfinsäure auf Anilin bei höherer Temperatur) beschäftigt hat, und daß ihm die Priorität der Entdeckung der aromatischen Amidosulfide als Reaktionsprodukt aromatischer Sulfinsäuren und Amine unzweifelhaft zukommt.[3])

---

[1]) Ber. 36, 107.

[2]) Dies. Journ. [2] 63, 167.

[3]) Der von mir S. 264 Note 2 dieses Bandes hervorgehobene Lapsus findet seine Aufklärung dadurch, daß es sich — wie Hr. Hinsberg mir brieflich mitteilt — nicht um den Gehalt an Stickstoff, sondern an Schwefel handelt.

E. v. Meyer.

Über β-Diäthylaminopropionsäureester;

von

B. Flürscheim.

(I. Mitteilung.)

Vor einem Jahre habe ich in einer vorläufigen Mitteilung[1]) zu zeigen versucht, daß gewisse Folgerungen aus A. Werners Affinitätsanschauungen geeignet sind, einen Einblick in den Verlauf der Substitution beim Benzol zu gewähren.

Obwohl nun in der Fettreihe die Voraussetzungen für derartige Untersuchungen nicht ebenso günstig liegen, wollte ich doch nebenbei auch hier versuchen, an einem geeigneten Falle die Brauchbarkeit der erwähnten Anschauungen zu erproben.

Im gelegentlichen Gespräch gelangten Hr. Prof. E. Knoevenagel und ich zur Ansicht, daß auf Grund meiner Voraussetzungen — auf die hier nur kurz verwiesen sei — α-Substitution bei einem dialkylierten β-Aminopropionsäureester besonders begünstigt sein müßte und derselbe vielleicht zu acetessigesterartigen Reaktionen befähigt sein würde.

Das Experiment hat nun zwar diese Vermutung nicht bestätigt, dagegen auf eine auffällige Labilität der Amidogruppe in β-Stellung hingewiesen. Deren Stickstoff nimmt ja in bezug auf die Carboxäthylgruppe dieselbe Stellung ein, welche dem m-Kohlenstoffatom der Benzoësäure zukommt. In beiden Fällen scheint der Substituent an die gleiche Stelle zu treten, nur beim β-Diäthylaminopropionsäureester die sekundäre Reaktion, d. h. der Zerfall, in anderer Richtung zu erfolgen.

β-Jodpropionsäureester.

Kocht man bei der Darstellung dieses Esters aus der Säure nach Harries und Loth[2]) 4 Stunden lang mit 1prozent.

[1]) Dies. Journ. [2] 66, 321.

[2]) Ber. 29, 514.

alkoholischer Salzsäure, so wird beim Fraktionieren stets ein beträchtlicher Vorlauf erhalten.

100 g reine Kahlbaumsche β-Jodpropionsäure wurden 4 Stunden lang mit alkoholischer 1 prozent. Salzsäure gekocht, 50 g davon gleich verarbeitet und 50 g noch 40 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, der abgeschiedene Ester dann bei beiden Fraktionen getrennt destilliert. Erhalten wurde in beiden Fällen annähernd die gleiche Menge β-Jodpropionsäureester, im zweiten Falle dagegen ungefähr die doppelte Menge Vorlauf, wie im ersten, und zwar im ganzen 69,5 g Ester und 13,5 g Vorlauf vom Siedep. 62°—82° bei 12 mm.

Durch wiederholtes Fraktionieren ließ sich aus dem Vorlauf ein Produkt vom Siedep. 160°—162° (unk.) bei gewöhnlichem Druck isolieren. Es ist das der Siedepunkt des β-Chlorpropionsäureesters. Eine Halogenprobe lieferte Chlorsilber, das mit Ammoniak nur geringe Spuren Jodsilber zurückließ.

0,2564 g Substanz gaben 0,4078 g CO_2 und 0,1531 g H_2O.

	Berechnet für $C_5H_9O_2J$:	Gefunden:
C	26,3	—
H	3,9	—
	$C_5H_9O_2Cl$:	
C	44,0	43,4 %
H	6,6	6,6 „ .

Somit bewirkt hier bereits die Einwirkung von 1 prozent. alkoholischer Salzsäure Substitution von Jod durch Chlor. Über die Veresterung der β-Jodpropionsäure liegen in der Literatur die widersprechendsten Angaben vor: J. Wislicenus und Limpach[1]) erhielten einen Ester von scheinbar richtiger Zusammensetzung (55,12 % Jod statt 55,7 %), als sie 1 Teil Säure in 3 Teilen Alkohol mit HCl sättigten.

Lewkowitsch[2]) wiederholte diese Darstellung und erhielt stets weniger als 50 % Ausbeute, neben viel Äthyljodid. Der Siedepunkt seines Produktes lag fast ausschließlich bei 160° bis 170° statt 200°. Er fand 56,2 % Jod.

---

[1]) Ann. Chem. 192, 129.

[2]) Dies. Journ. [2] 20, 166.

Beilstein[1]) erhielt einen Ester von 4,7 % H- und 32 % C-Gehalt statt 4 % H und 26,3 % C. Wichelhaus[2]) dagegen bestreitet, daß etwas anderes als Jodester entstehe und findet 54,9 % J.

Endlich fanden Fittig und Wolff[3]) und Otto[4]) sogleich ein reines Produkt vor, da sie die Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzten.

Nachdem ich nun gefunden hatte, daß bereits 1 prozent. Salzsäure einen Ersatz von Jod durch Chlor bewirkt, schien es mir natürlich sehr unwahrscheinlich, daß dies bei einer mit HCl gesättigten alkoholischen Lösung weniger der Fall sein sollte; dies um so mehr, als der Siedepunkt des Lewkowitschschen Produktes eher auf Chlor- als Jodester hinzudeuten schien.

Tatsächlich passen nun die erwähnten Halogenbestimmungen ebensogut auf Chlorpropionester wie auf Jodester oder eine Mischung von beiden.

Somit haben Fittig und Wolff zum erstenmal reinen Jodpropionsäureester in Händen gehabt.

β-Diäthylaminopropionsäureester.[5])

Die besten Bedingungen für die Darstellung dieses Esters wurden durch eine Reihe von Versuchen ermittelt, die abwechselnd in trockenem Toluol, Benzol, Äther bei den verschiedensten Temperaturen mit wechselndem Diäthylaminüberschuß durchgeführt wurden. Als wesentliche Faktoren erwiesen sich dabei nur ein großer Überschuß an Diäthylamin und Trockenheit des Lösungsmittels. Der Überschuß ist deshalb nötig, weil, wie gezeigt werden wird, der fertige Diäthylaminoester dem Jodpropionester Jodwasserstoff entzieht. Der entstandene Akrylester kann aber durch einen Überschuß an Diäthylamin leicht in Diäthylaminoester übergeführt werden. Eine Amidbildung ist dabei nicht zu befürchten, da ein besonderer Versuch zeigte, daß eine solche

[1]) Ann. Chem. 122, 369. [2]) Ber. 1, 25.
[3]) Ann. Chem. 216, 128. [4]) Ber. 21, 97.
[5]) Vergl. R. Willstätter, Ber. 35, 609, über Darstellung von β-Dimethylaminopropionsäuremethylester.

selbst bei 6stündigem Kochen von Diäthylaminoester mit Diäthylamin nicht eintritt.

Am einfachsten verfährt man folgendermaßen: Zu 4 Mol Diäthylamin in siedendem, trockenem Benzol wird nach und nach 1 Mol. Jodpropionester in Benzol zugegeben. Es wird $^1/_2$ Stunde lang weiter gekocht, dann vom ausgeschiedenen jodwasserstoffsauren Diäthylamin abgesaugt und im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 92 % der Theorie. — Das überschüssige Diäthylamin ist leicht durch Destillation über festem Kali rein zurückzugewinnen.

Der Ester ist eine farblose, aminartig riechende Flüssigkeit, die unzersetzt unter 753 mm bei 192°, unter 12 mm bei 83°—84° siedet. In Wasser ist der Ester mäßig löslich.

0,2389 g Substanz gaben 17,0 ccm N bei 11° und 757 mm.
0,1735 g Substanz gaben 0,3943 g CO_2 und 0,1749 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{19}O_2N$:	Gefunden:
C	62,3	62,0 %
H	11,1	11,2 „
N	8,16	8,45 „.

Der Ester ergibt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid keine Fällung. Auf Zusatz von überschüssigem Quecksilberchlorid zu wäßriger Lösung des Esters entsteht eine voluminöse gelbliche Fällung, die rasch in Ziegelrot übergeht und sich auf Schwefelsäurezusatz farblos löst. Diese Reaktion ist charakteristisch und wird durch Unreinheiten oder bedeutende Verdünnung nicht beeinträchtigt. — Im Gegensatz zum Amidoessigester läßt sich der Diäthylaminopropionester aus seiner salzsauren Lösung nach Übersättigen mit Soda quantitativ ausäthern. Mit dem Glykokollester teilt er jedoch die leichte Verseifbarkeit; so konnten aus 5 g Ester, der eine Woche lang in einem schwachen Überschuß an verdünnter Salzsäure stehen gelassen war, durch Versetzen mit Soda und erschöpfendes Ausäthern nur 0,5 g zurückgewonnen werden. Der Rest war verseift. Dieser raschen Verseifbarkeit entspricht rasche Veresterung.

Das salzsaure Salz des Diäthylaminoesters, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die absolut-ätherische Lösung des Esters erhalten, ist äußerst hygroskopisch.

Jodwasserstoffsaures Diäthylamin.

Da dieses Salz noch nicht beschrieben ist, wurde das oben erwähnte Rohprodukt vom Schmelzp. 161° — 162° aus trocknem Benzol, dem einige Tropfen absoluter Alkohol zugesetzt waren, umkristallisiert. Das Salz bildet dann farblose Nadeln, die bei 168°—170° unter Gelbfärbung schmelzen und ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren nicht ändern. — Das jodwasserstoffsaure Diäthylamin zerfließt nicht an der Luft, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht dagegen in Benzol und Äther.

Diäthylaminopropionester und Jodpropionester.

2,1 g Jodpropionester (1 Mol.) und 1,6 g Diäthylaminoester (1 Mol.) wurden in absolut ätherischer Lösung zusammen gegeben. Nach einigen Sekunden tritt bereits Trübung ein. Nach 4 tägigem Stehen im verschlossenen Kolben, der in einem Exsikkator an einen dunkeln Ort gestellt war, wurde die ätherische Lösung von ausgeschiedenem Sirup abdekantiert, mit etwas Äther nachgewaschen und die ätherische Lösung destilliert. Bis 100° gingen 0,7 g eines Destillates über, das sich durch seinen Geruch, niederen Siedepunkt und durch die Anlagerung von Brom in Chloroformlösung beim Stehen über Nacht, sowie durch die noch zu beschreibende Überführbarkeit in Diäthylaminoester mittels Diäthylamin als Akrylsäureester zu erkennen gab.

Der Sirup erstarrte im Vakuum-Exsikkator vollkommen zu schwach gelb gefärbten Kristallen vom Gewicht 2,8 g und ist das jodwasserstoffsaure Salz des Diäthylaminoesters. Derselbe zerfließt an der Luft. Durch Soda und Ausäthern erhält man daraus annähernd die berechnete Menge Diäthylaminoester zurück. Erhitzt man das Salz, so tritt bereits von ca. 100° an der Geruch nach Akrylsäureester auf; bei ca. 165° ist die Entwicklung dieses Esters nach wenigen Minuten beendet. Der Rückstand schmilzt nach einmaliger Kristallisation aus Benzol-Alkohol bei 168°—170°, zerfließt nicht mehr an der Luft, ist farblos und gibt sich auch durch die Mischprobe als jodwasserstoffsaures Diäthylamin zu erkennen. Auf Zusatz von Alkali entweicht Diäthylamin.

Die Tatsache, daß sich aus Diäthylaminoester und Jodpropionester nicht ein quaternäres Additionsprodukt, sondern das jodwasserstoffsaure Salz neben einem „Ausweichprodukt" bildet, reiht sich den zahlreichen ähnlichen Fällen an, die Wedekind aufgefunden hat.

Akrylsäureester und Diäthylamin.

Bei einstündigem Kochen mit einem Überschuß an Diäthylamin geht der Akrylester quantitativ in β-Diäthylaminopropionester über. Es entspricht das der bereits bekannten Addition von Ammoniak an Akrylester.

β-Diäthylaminopropionsäure.

5 g Diäthylaminoester wurden mit verdünnter Salzsäure eingedampft und aus dem so gewonnenen salzsauren Salz die freie Säure in bekannter Weise durch Kochen mit Bleioxyd[1]) usw. isoliert. Es wurde ein Sirup erhalten, der nach einigen Stunden im Vakuumexsikkator zu 3,1 g einer farblosen Masse erstarrte. Die Säure schmilzt bei 70°—71°, ist außerordentlich hygroskopisch, in Wasser spielend, in Alkohol leicht, in Äther nicht löslich. Die Substanz ist völlig halogenfrei.

0,1428 g Substanz gaben 11,9 ccm N bei 19,5° und 754 mm.

	Berechnet für $C_7H_{15}O_2N$:	Gefunden:
N	9,66	9,48 %

Die wäßrige Lösung der Säure reagiert sauer. Durch Kochen mit Natronlauge wird sie nicht zersetzt.

Wird die Säure in einem Fraktionierkolben erhitzt, so beginnt sie sich bei ca. 160° zu zersetzen. Zunächst tritt der Geruch nach Diäthylamin auf, dann gehen zähflüssige Tropfen über, die auch im Vakuumexsikkator nicht erstarren. Dieselben geben auf Zusatz von Alkali Diäthylamin ab; verdünnte Schwefelsäure entwickelt dagegen den stechenden Akrylsäuregeruch; schwefelsaure Lösung entfärbt rasch Brom. Der Sirup ist daher akrylsaures Diäthylamin, und die Zersetzung der Diäthylaminosäure verläuft somit analog derjenigen bei der β-Aminopropionsäure.

---

[1]) Vorschrift von Lengfeld und Stieglitz, Am. Chem. Journ. 15, 508.

Wie dort, so verbleibt auch hier eine kleine Menge eines farblosen Rückstandes im Kolben, der sich nicht in kaltem Wasser, dagegen in Alkali löst und ein Polymerisationsprodukt der Akrylsäure darstellen dürfte.

Kondensationsversuche mit Diäthylaminopropionester und Aldehyden.

1 g Benzaldehyd (1 Mol.) wurde mit 3,2 g Diäthylaminopropionester (2 Mol.) und 7 Tropfen Piperidin einige Stunden lang im Ölbade auf 160° erhitzt. Beim Fraktionieren ging dann unverändertes Ausgangsmaterial über, und im Kolben hinterblieben nur 0,6 g eines dunkelgrünen Zersetzungsproduktes.

Eine Mischung von 5 g Ester und 8 g Anisaldehyd wurde zu einer Auflösung von 1,7 g Na in Methylalkohol gegeben.[1]) Nach 8tägigem Stehen konnten nach Eindampfen der mit Salzsäure übersättigten Lösung, Aufnehmen in Wasser und Ausäthern 7,7 g des Aldehydes zurückgewonnen werden. In der wäßrigen Lösung ließ sich durch Eindampfen und Verestern der unveränderte Diäthylaminoester nachweisen.

Beide Versuche verliefen somit negativ.

Einwirkung von Natrium auf den β-Diäthylaminopropionester.

Der Ester reagiert mit Natrium bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung, wobei die Masse fest wird. Arbeitet man in Toluollösung mit 1 Atom Natrium in Drahtform, so gerät die Reaktion bald ins Stocken und es muß längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden, damit alles Natrium verbraucht wird. Dabei zeigt jedoch Dunkelfärbung eine teilweise Zersetzung an.

Verwendet man dagegen nach Brühl granulirtes Natrium, so verläuft die Reaktion rasch und vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur, und es werden in absolut ätherischer Lösung unter Aufsieden des Äthers fast $1^1/_2$ Atome Natrium verbraucht. In der nach Beendigung der Reaktion hellgelben Lösung sind die entstandenen Natriumderivate fein verteilt.

Diese Suspension in Äther, resp. Toluol wurde nun um-

[1]) Vorschrift nach Thiele u. Giese, Ber. 36, 842.

gesetzt 1. mit Wasser, 2. mit Eisessig, 3. mit gasförmigem HCl, 4. mit Jodmethyl, 5. mit Benzylchlorid, 6. mit Benzoylchlorid.

Einige der Versuche mögen beschrieben, die meisten nur tabellarisch zusammengestellt werden.

1. 5 g Ester (1 Mol.) wurden mit 0,65 g granuliertem Natrium (1 Atom) in absolut-ätherischer Lösung behandelt. Nachdem alles Natrium verbraucht war, wurde mit Wasser versetzt, die alkalische Lösung von der ätherischen getrennt noch mehrmals ausgeäthert, die gelben ätherischen Extrakte mit Kaliumkarbonat getrocknet und fraktioniert. Es gingen über 0,4 g Diäthylamin und 0,9 g etwas verunreinigter Diäthylaminoester. Im Kolben blieben 0,5 g dunkler Rückstand. Die gelbe alkalische Lösung färbte sich nach kurzem Stehen dunkelrot. Sie wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei Entfärbung eintrat, dann eingedampft. Der organische Rückstand, vom Kochsalz durch absoluten Alkohol getrennt, wog nach Trocknen bei 120° 1,6 g und stellt eine zerfließliche, in Wasser und Alkohol lösliche rotbraune Masse dar. Aus dem Kaliumkarbonat, welches zum Trocknen des ätherischen Auszugs gedient hatte, wurden weitere 0,3 g dieses basischen Rückstandes gewonnen.

Aus den vereinigten 1,9 g Rückstand ließen sich nach Veresterung mittels alkoholischer Salzsäure durch Eindunsten auf dem Wasserbade, Aufnehmen in Soda, mehrfaches Ausäthern und Fraktionieren 0,55 g eines gelben Öles vom Siedepunkt ca. 95° bei 26 mm gewinnen, das neben Diäthylaminoester noch eine andere Substanz enthielt (vergl. unter 3 c). Die Sodalösung ließ auf Zusatz von festem Kali Diäthylamin entweichen.

3 c) 3,1 g Diäthylaminoester wurden durch 0,41 g Na zersetzt. Eine Probe der ätherischen Suspension enthielt freies Diäthylamin; auf dem Wasserbade hinterließ dieselbe eine gelbe, klebrige Masse, welche auf Zusatz von Wasser Diäthylamin entwickelte. Erhalten wurden ferner 0,6 g Diäthylaminoester; es wurde konstatiert, daß der den Ester enthaltende Ätherextrakt auch vor der Destillation kein Platindoppelsalz ergab. Der basische Verdampfungsrückstand bezw. die Mischung von dessen salzsauren Salzen wurde bei diesem Versuche nur auf dem Wasserbade getrocknet, mit alkoholischer Salzsäure behandelt, mit Soda versetzt und ausgeäthert und ergab 1 g

Nr.	Estermenge g	Natrium g	Form des Na	Lösungsmittel	Zersetzung durch	zurückgewonnener Ester	salzsaurem Diäthylamin	basischem Verdampf.-Rückstand	stickstoffhalt. Nebenprod.	salza. Benzyldiäthylamin	Benzoyldiäthylamin	Benzoesäureäthylester	Benzoesäureanhydrid	Platindoppelsalz	Gesamtmenge äther. Basen	Bemerkungen
1	5	0,65	granul.	abs. Äther	Wasser	0,9	1,9		0,5	—	—	—	—	—	—	Es wurde festgestellt, daß aus der ersten salzsauren Lösung nichts ausgeäthert werden kann.
2	5	0,65	„	„	Eisessig	1,55	1,3	1,2	0,1	—	—	—	—	—	—	
3a	5	0,75	„	„	HCl-Gas	1,2	0,8	1,3	0,5							
3b	5	0,93	„	„	„	0,8	0,9	1,9	0,5							Die 0,5 g Nebenprodukte geben beim Erhitzen Diäthylamin ab; beim Auskochen mit Säure und Alkohol hinterlassen sie 0,2 g unlösl., gelben, nicht schmelzbaren Rückstand von 3 % N-Gehalt.
3c	3,1	0,41	„	„	„	0,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4	11	1,5	dünner Draht	Toluol	9,4 g CH_3J	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Das Toluol wurde durch Jodmethyl entfärbt. Es fiel ein unentwirrbares Salzgemisch aus.
5	8	0,4	„	„ siedend	Benzylchlorid (Übersch.)	—	—	—	—	0,4	—	—	—	—	—	Das salzsaure Benzyldiäthylamin schmilzt bei 188°—189°, ist nicht zerfließlich und wurde durch die Mischprobe identifiziert.
6a	11	1,5	„	„ siedend	Benzoylchlorid (Übersch.)	—	—	—	—	—	4,5	—	—	—	—	
6b	10	1,3	granul.	abs. Äther	8,1 g Benzoylchlorid	—	3,3		0,3	—	0,9	1,8	—	0,5	6,1	
6c	10	1,88	„	„	11 g Benzoylchlorid	—	0,8	3,4	0,1	—	2,0	4,5	0,6	1,8	4,2	Das Benzoylchlorid wurde zum Natriumsalz gegeben.
6d	5	0,93	„	„	„	—	2,1		0,3	—	1,5	2,3	2,2	0,4	2,3	Das Natriumsalz wurde zum Benzoylchlorid gegeben. Benzoësäureanhydrid wurde durch Überführung in Benzoës. identifiziert.

gelbes Öl vom Siedepunkt des Diäthylaminoesters, jedoch von anderem Geruch und namentlich mit anderer Quecksilberreaktion (einer kaum gelblichen Fällung).

6. Der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumsalzsuspension ging ein Versuch über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Diäthylaminester selbst voran. In Übereinstimmung mit Wedekinds analogen Untersuchungen zeigte sich dabei, daß sich nur salzsaurer Ester unter Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit, aber keine Spur eines quaternären Additionsproduktes bildet.

6 b) 1,3 g granuliertes Natrium in 10 g Ester wurden in ätherischer Lösung allmählich unter Schütteln zu 8,1 g (1 Mol.) Benzoylchlorid gegeben. Der Geruch nach letzterem verschwand bereits, ehe alles Salz eingetragen war. Zur Reaktionsmasse wurde verdünnte Salzsäure gegeben und die Säure (A) von der ätherischen Lösung (B) getrennt. (A) gab, mit Pottasche alkalisch (A_1) gemacht, an Äther einen öligen Rückstand (A_2) vom Gewicht 6,1 g ab. Dabei blieben 0,3 g eines braunen, festen Körpers ungelöst, der sich nicht in Äther und Alkali, dagegen in Salzsäure und Alkohol löste (A_3). Aus (B) ließen sich zunächst durch Alkali 2,1 g Benzoësäure gewinnen, dann durch Fraktionieren des in Alkali unlöslichen Teiles 1,8 g von 200°—207° (unk.) siedendes Öl und 0,9 g Diäthylbenzamid. Das Öl, 200°—207°, ließ durch seinen Geruch auf Benzoësäureäthylester schließen. Demgemäß ergaben 0,4 g desselben beim Kochen mit alkoholischem Kali 0,25 g Benzoësäure.

Aus dem basischen Öle (A_2) konnten durch Platinchlorid in schwach salzsaurer Lösung 0,5 g eines gelben Platindoppelsalzes gefällt werden. In stärker saurer Lösung blieb die Fällung aus. Das Filtrat vom Platinsalz enthielt großenteils unveränderten Diäthylaminoester.

A_1 gab nach dem Eindampfen mit Salzsäure an absoluten Alkohol 3,3 g einer rotbraunen, zähflüssigen Masse ab (A_1). Das Diäthylbenzamid wurde durch seinen Siedep. (164°—165° bei 27 mm), seine Eigenschaften, die Zerlegbarkeit in Benzoësäure und Diäthylamin beim Kochen mit 30 prozent. Schwefelsäure und durch die Analyse identifiziert.

0,2054 g Substanz gaben 13,1 ccm N bei 10,5° und 757 mm.
0,2739 g Substanz gaben 18,7 ccm N bei 14,5° und 762 mm.

0,1868 g Substanz gaben 0,5067 g CO_2 und 0,1391 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}ON$:	Gefunden:	
C	74,50	74,0	—
H	8,55	8,27	—
N	7,92	7,69	8,04 %.

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab, nachdem dasselbe mit heißem Wasser ausgewaschen und mehrfach mit verdünntem Alkohol ausgekocht worden war:

Platinsalz aus Versuch 6 c): 0,1935 g Subst. gaben 4,5 ccm N bei 20° u. 745 mm,
0,1013 g Substanz gaben 0,0187 g Pt,
0,3163 g Substanz gaben 0,0579 g Pt,
0,1473 g gaben 0,2408 g CO_2 u. 0,0682 g H_2O.

Gefunden: C 44,6 H 5,14 N 2,6 Pt 18,46; 18,3 %.

Platinsalz aus Versuch 6 d): 0,1157 g Subst. gaben 3,2 ccm N bei 19,5° u. 751 mm,
0,0889 g Subst. gaben 0,0168 g Pt.

Gefunden: N 3,1 Pt 19,0 %.

Das Platinsalz zeigt keinen Schmelzpunkt, zersetzt sich bei ca. 200°, sintert beim Kochen mit verdünntem Alkohol.

Beim Versuch 6 d (vergl. Tabelle) wurden die 2,1 g basischer Verdampfungsrückstand mit 8 g Kali in Alkohol 4 Stunden lang gekocht, eingedampft, mit Salzsäure nochmals eingedampft und in Wasser aufgenommen. Ungelöst blieben 0,25 g eines braunen, nicht schmelzbaren, alkalilöslichen Körpers. Die Lösung der Hauptmenge wurde eingedampft und ergab nach Veresterung mit alkoholischer Salzsäure 0,6 g Diäthylaminoester. —

Aus den beschriebenen Versuchen ergeben sich bereits mancherlei Folgerungen. Es soll jedoch einstweilen nur betont werden, daß

1. eine Kondensation unter Bildung von Natriumäthylat eintritt, welches sich mit Benzoylchlorid alsdann zu Benzoësäureäthylester umsetzt und

2. Natrium aus dem β-Diäthylaminopropionester Natriumdiäthylamin abzuspalten scheint, welches mit Wasser Diäthylamin entwickelt.

Die Untersuchung wird fortgeführt.

Tetraäthyltrimethylendiamin.

Bevor das Verhalten des Diäthylaminoesters aufgeklärt war, schien es interessant, ein Trimethylenderivat analog zu untersuchen.

50 g Trimethylenbromid (1 Mol.) wurden mit Diäthylamin (2 Mol.) in trockenem Toluol einen Tag lang gekocht. Die Ausbeute an reiner Base betrug 30 g. Dieselbe ist ein farbloses Öl von eigentümlichem Geruch, das bei 205°—209° unk. siedet.

0,1532 g Substanz gaben 0,4003 g CO_2 und 0,1953 g H_2O.
0,1405 g Substanz gaben 19,3 ccm bei 20,5° und 745 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{26}N_2$:	Gefunden:
C	70,97	71,26 %
H	1,4	1,4 „
N	15,08	15,36 „.

Mit Quecksilberchlorid gibt die konzentrierte wäßrige Lösung des Diamins eine zuerst farblose Fällung, die rasch intensiv gelb und nach einiger Zeit olivengrün wird.

Charakteristisch für das Diamin ist sein Quecksilberdoppelsalz. Dieses wird erhalten, wenn man das Amin mit überschüssiger Salzsäure eindampft, das hygroskopische salzsaure Salz in wenig Wasser aufnimmt und mit einem Überschuß an kalt konzentrierter Quecksilberchloridlösung versetzt. Beim Erwärmen oder auf Zusatz von viel Wasser geht das Salz wieder in Lösung. Kristallisiert man es aus wenig Wasser um, so erhält man prachtvoll schimmernde, monokline farblose Prismen vom Schmelzp. 124°—125°.

0,2060 g Substanz gaben 0,1218 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.
0,2130 g Substanz gaben 7,1 ccm N bei 20° und 752,5 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{28}N_2Cl_6Hg_2$:	Gefunden:
C	16,46	16,13 %
H	3,53	3,60 „
N	3,50	3,78 „.

Dem Salz kommt somit die Formel $N(C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2.2HCl.2HgCl_2$ zu. — Das Diamin reagiert weder mit Kalium, noch mit granuliertem Natrium selbst bei tagelangem Kochen. Ebensowenig läßt es sich durch Natriummethylat mit Anisaldehyd kondensieren. Mit Benzoylchlorid scheidet sich im Exsikkator nichts, an der Luft natürlich das salzsaure Salz ab.

Straßburg i. E., Universitätslaboratorium.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXIII. Über kolloïdales Silber;

von

A. Lottermoser.

Hanriot hat vor kurzem eine Reihe von Aufsätzen[1]) veröffentlicht, in denen er zu beweisen sucht, daß die Substanzen, welche bisher mit dem Namen „kolloïdales Silber" belegt wurden, komplexe Verbindungen des Silbers darstellten. So soll das von Paal[2]) mit Hilfe eines Eiweißabbauproduktes dargestellte oder das von der Firma „von Heyden" in Radebeul gewonnene und unter dem Namen „Collargol" in den Handel gebrachte Präparat ein Alkalisalz (wahrscheinlich Ammoniumsalz) einer Säure sein, welcher Hanriot den Namen „l'acide collargolique (Collargolsäure)" beilegt. Für diese Ansicht führt er folgende Beweise an: Collargol enthält nur 87,3% Silber und eine beträchtliche Menge organischer Substanz (matière albuminoïde), außerdem ein wenig Ammoniak und eine Spur Salpetersäure. Die Lösung des Collargols wird gefällt durch Silbernitrat-, Kupfersulfat- und Baryumnitratlösungen; die entstandenen Niederschläge sind auch nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen löslich in Ammoniak (nicht dagegen in Kalilauge und Kaliumkarbonatlösung) und enthalten außer dem Silber des Collargols auch kleine Mengen des Kations des zur Fällung angewendeten Salzes. Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, welche im Überschluß zugesetzt den zunächst entstandenen Niederschlag wieder löst, bilden in Collargollösungen Niederschläge, welche durch Ammoniak, Kalilauge und selbst Kaliumkarbonat wieder gelöst werden. Auch der beim Durchgange des elektrischen Stromes durch eine Collargollösung an der Anode sich bildende Niederschlag ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkalien zur ursprüng-

[1]) Compt. rend. 136, 680, 1448; 137, 122.

[2]) Ber. 35, 2224.

lichen braunen Flüssigkeit auf. Hanriot deutet dieses Verhalten der Collargollösung so, daß sich das lösliche Ammoniumsalz der Collargolsäure mit Silbernitrat, Kupfersulfat und Baryumnitratlösungen zu den unlöslichen Salzen dieser Metalle umsetzt, welche ihrerseits wieder durch Ammoniak gewiß wie andere Salze dieser Metalle gelöst werden. Durch Säuren, wie auch durch den elektrischen Strom wird aus dem Collargol die freie Collargolsäure abgeschieden, welche nicht von Wasser, wohl aber von Alkalien zu ihren Alkalisalzen gelöst wird.

Im folgenden will ich nun versuchen, nachzuweisen, daß die Anschauung Hanriots, man hätte es im Collargol, dem Paalschen kolloïdalen Silber, ferner dem Präparate von Carey Lea mit komplexen Verbindungen des Silbers zu tun, falsch ist, und daß alle diese Produkte Gemenge des Kolloïds Silber mit anderen Kolloïden teils organischer, teils anorganischer Natur sind.

Hanriot hat das Collargol mit dem Paalschen Silber identifiziert, und ich werde diesem Beispiele folgen, obgleich das Collargol nach einem anderen als dem Paalschen Verfahren dargestellt werden soll. Für die vorliegenden Betrachtungen ist die spezielle Darstellungsmethode der Präparate aber nicht von Belang, nur das eine ist für die Beurteilung derselben von Wichtigkeit, daß beide Präparate mit Hilfe von hochmolekularen organischen Körpern gewonnen worden sind, und darauf deuten die Reaktionen derselben ohne Zweifel hin. Wenn man aber die Arbeiten Paals einem genauen Studium unterzieht, so wird man finden, daß dieser Forscher die Natur seines Präparates vollständig einwandsfrei bewiesen hat. Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung seines kolloïdalen Silbers haben ihm das protalbinsaure und lysalbinsaure Natrium gedient, Salze, die durch Zersetzung von Albumin mit Natronlauge entstehen, und ihrem Charakter nach Kolloïde sind, d. h. durch die Membran in reines Wasser nur spärlich diffundieren. Diese Natriumsalze setzen sich mit Silbernitrat zu den entsprechenden Silbersalzen um, die „trotz ihrer Schwerlöslichkeit bei der Dialyse geringe Mengen Silber diffundieren lassen." Dagegen ist es möglich, durch Zusatz von Alkali zu den Silbersalzen, diese vollständig in Lösung zu bringen und durch abwechselnde Zugabe von Alkali und Silbernitrat bräunlich-

graue Lösungen von sehr hohem Silbergehalte zu gewinnen, welche bei der Dialyse keine Spur von Silber diffundieren lassen, wohl aber außer Natriumhydrat geringe Mengen von protalbin- bezw. lysalbinsaurem Natrium. „Wären in den alkalischen Lösungen gemischte Silber-Natriumsalze vorhanden, so müßten sie diffusibles Silber enthalten.“ Das Silber ist also als nicht diffundierendes Kolloïd in der dunklen Flüssigkeit vorhanden, gemischt mit einem sehr spärlich diffundierenden Kolloïd, dem Natriumsalze der Protalbin- oder Lysalbinsäure und freier Natronlauge. Daß das Silber in freiem Zustande als Oxyd oder Hydroxyd und nicht in organischer Bindung sich befindet, hat Paal weiter durch die Reaktionen der Flüssigkeit bewiesen: Ammoniak wandelt dieselbe in eine hellere Lösung um, welche Silberoxydammoniak enthält, wie die Dialyse erweist; durch überschüssige Essigsäure entsteht eine Lösung, die an das Wasser bei der Dialyse Silbernitrat abgibt; weiter wird durch Chlornatrium Chlorsilber, durch Jodkalium Jodsilber, durch Schwefelammonium Schwefelsilber gebildet, welche sämtlich geschützt durch die Gegenwart der Eiweißspaltungsprodukte im Hydrosolzustande verbleiben; endlich wird das Silberoxyd durch Zusatz von Hydrazinhydrat sofort reduziert, eine Reaktion, die sich durch stürmische Stickstoffentwicklung kenntlich macht. Die Reduktion des Silberoxyds hat aber Paal weiter durch einfaches Erhitzen der alkalischen, Silberoxyd und protalbin- bezw. lysalbinsaures Natrium enthaltenden Flüssigkeit bewirkt, wobei dieselbe sich auf Kosten der organischen Substanz vollzieht. Paal hat auf diese Weise Präparate mit ganz verschiedenem Gehalte an Silber (von 20%—93%) erhalten können. Wenn nun Hanriot ein Präparat (welches gibt er nicht näher an, aber vermutlich käufliches Collargol) durch Fällung seiner braunen Lösung mit Essigsäure und Wiederlösen des Niederschlages in Ammoniak an Silber bis zu einem gewissen Maximum angereichert hat (er gibt 93,1% an), so ist dieses Maximum doch nur als konstante Größe für diesen Versuch anzusehen und es ist zum mindesten wahrscheinlich, daß andere Präparate mit einem anderen Anfangssilberwerte bei gleicher Behandlung ganz andere und stets verschiedene maximale Silbergehalte aufweisen werden. Hanriot behauptet ferner, daß bei seiner

Anreicherungsmethode in den Mutterlaugen Lysalbinsäure vorhanden gewesen sei. Das ist aber ein Irrtum; denn bei der Darstellung des Collargols ist das kolloïdale Silberoxyd durch das lysalbinsaure Natrium zu kolloïdalem Silber reduziert, dieses also zu unbekannten Produkten oxydiert worden, es hätten sich also in den Mutterlaugen höchstens Oxydationsprodukte der Lysalbinsäure vorfinden können. Die Reaktionen, welche nun Hanriot an dem Collargol ausgeführt hat, und welche ihn zu seiner Ansicht geführt haben, die Existenz einer Collargolsäure anzunehmen, sind in der Tat vorhanden, aber sie müssen anders gedeutet werden. In der braunen Lösung des Collargols ist nicht das Alkalisalz der Collargolsäure, sondern das Hydrosol des Silbers gemischt mit einem Alkalisalz eines hochmolekularen sauren Abbauproduktes des Albumins ebenfalls als Hydrosol zu suchen. Das letztere ist ein sehr beständiges Kolloïd, gibt aber seiner Natur nach die Reaktionen eines organischen Alkalisalzes (Fällung durch Schwermetallsalze, Säuren). Durch seine Gegenwart wird das für sich äußerst unbeständige Kolloïd Silber ebenfalls sehr beständig und macht sämtliche Reaktionen des organischen Kolloïds mit, eine Eigenschaft, die durchaus nicht etwa beim Collargol vereinzelt dasteht, sondern in einer ganzen Reihe von Kolloïdgemischen, sogenannten Absorptionsverbindungen derselben Analoga besitzt. Ich brauche hier nur an die verschiedenen Purpursorten zu erinnern. Es ist aber ferner auch möglich, direkt die Gegenwart metallischen Silbers im Collargol oder dem Paalschen Produkte nachzuweisen, wie aus folgenden Versuchen, die ich mit demselben angestellt habe, hervorgehen wird. Alkoholische Jodlösung führt die Lösung desselben sofort in Jodsilber über, indem die ursprünglich tief rotbraune Farbe der Flüssigkeit in hellgelb übergeht. Hierbei kann es vorkommen, daß sich Jodsilber in feinen Flocken ausscheidet, vielleicht durch Übergang der ursprünglich neutralen Reaktion der Flüssigkeit in die saure; aber diese Ausscheidung wird durch Zusatz weniger Tropfen Ammoniak sofort beseitigt und macht der milchartigen gelben Flüssigkeit des Jodsilberhydrosols Platz, mit anderen Worten, Jodsilber als Hydrosol verhält sich in Gemisch mit den Abbauprodukten des Eiweißes genau so wie das Paalsche kolloïdale Silber, aus dem es entstanden ist.

Ferner wirken reduzierbare Metallchloride derart, daß sie ein Atom Chlor an das Silber abgeben und selbst zu Chlorüren reduziert werden; sind die Lösungen der Chloride verdünnt, so bleibt das Chlorsilber im Hydrosolzustande, und ist das durch die Reduktion entstandene Chlorür ein Kolloïd, so verhält sich dasselbe ebenso wie das Chlorsilber. Diese Betrachtung gilt namentlich für die Reaktion zwischen dem Collargol und Sublimatlösung. Das angeführte Verhalten des Collargols läßt sich aber nur dadurch erklären, daß in den mit Hülfe von Eiweißabbauprodukten dargestellten Silberpräparaten metallisches Silber vorhanden ist, wie nachfolgende Gleichungen zeigen:

$$Ag + J = AgJ;\quad Ag + HgCl_2 = AgCl + HgCl;\quad Ag + FeCl_3 = AgCl + FeCl_2;\quad Ag + CuCl_2 = AgCl + CuCl,$$

und nicht eine organische Silberverbindung. Indessen muß man bei Beurteilung der Natur des Collargols noch einen Schritt weiter gehen. Folgende Betrachtungen und einige Eigenschaften der Lösung desselben, welche bei Gelegenheit der Nachprüfung der von Hanriot angegebenen Reaktionen von mir aufgefunden wurden, deuten darauf hin, daß man in demselben nicht einmal ein Gemisch kolloïdalen Silbers mit einem kolloïden organischen Salze anzunehmen braucht, sondern alle Reaktionen vollkommen in Einklang gebracht werden können mit denen anderer Kolloïde. Wie bekannt, werden die Hydrosole der meisten Kolloïde durch Elektrolyte in die Hydrogele übergeführt, sie werden koaguliert, gelatiniert oder pektisiert, wobei festzuhalten ist, daß nicht alle Hydrosole gleichmäßig empfindlich gegen Elektrolyteinwirkung sind (als besonders beständige Hydrosole wären hier die Wolframsäure, Molybdänsäure und als etwas weniger beständig die Kieselsäure zu nennen). Es ist weiter bekannt, daß sich eine Reihe von Hydrogelen durch Einwirkung von bestimmten Elektrolyten (für jeden Fall kommen besondere Elektrolyte in Betracht) und nachherige Behandlung mit reinem Wasser wieder in die Hydrosole zurückverwandeln lassen, sie werden peptisiert. Als Beispiele für diesen Vorgang ist die Peptisierung vieler Sulfide durch Schwefelwasserstoff, weiter die des Kieselsäurehydrogels durch Alkali und der Zinnsäure durch Ammoniak zu erwähnen. Namentlich die letzten beiden Beispiele kommen

für den Fall des Collargols in Betracht. Graham[1]) hat an der Kieselsäure gefunden, daß ganz verschwindend geringe Mengen Alkali (1 Teil in 10000 Teilen Wasser) genügen, um große Mengen des Gels (200 Teile) zu peptisieren, von einer eigentlichen Salzbildung kann also wohl hier nicht die Rede sein; ferner ist auch die von der Zinnsäure beim analogen Vorgange festgehaltene Menge Ammoniak so gering, daß Salzbildung ausgeschlossen ist. Es ist also durchaus nicht von der Hand zu weisen, daß die Auflösung der durch Säuren und andere Elektrolyte in Collargollösung entstandenen Niederschläge durch Ammoniak ebenfalls nur in der Peptisierung des durch Einwirkung der Elektrolyte entstandenen Gels ihren Grund hat. Weiter hat Hanriot gefunden, daß der Niederschlag, welcher in Collargollösung durch Schwermetallsalze erzeugt wird, auch nach sorgfältigstem Auswaschen mit Wasser stets noch geringe Mengen des Schwermetalles zurückhält, und hat dies Verhalten ebenfalls als Salzbildung gedeutet. Dagegen ist einzuwenden, daß dieses Verhalten auch an einer ganzen Reihe anderer Hydrosole festgestellt worden ist, bei denen ihrer Natur nach Salzbildung vollständig ausgeschlossen ist (Mastix, Gummi Gutti, Arsensulfid). Hier muß die Erscheinung so erklärt werden, daß durch das Hydrosol der Elektrolyt mit mehrwertigem Kation eine geringe Hydrolyse erleidet, und dann das eine Produkt der Hydrolyse, welches selbst ein Kolloïd ist, mit dem nun in das Gel übergehenden untersuchten Kolloïd gemeinschaftlich ausfällt. Daher kommt es auch, daß Salze mit mehrwertigem Kation stärkere Gelbildungskraft als solche mit einwertigem besitzen, indem sich die Wirkung derselben zusammensetzt aus der durch die Hydrolyse gebildeten freien Säure und dem Hydroxyd des betreffenden Schwermetalles[2]). Die gelbildende Kraft eines Elektrolyten hängt nun aber nicht allein von der Natur desselben ab, sondern steht auch im umgekehrten Verhältnisse zur Verdünnung sowohl seiner Lösung als auch der des Hydrosoles, auf welches er einwirkt, weshalb bei größerer

[1]) Ann. Chim. Phys. [4] 3, 121.

[2]) Vergl. Spring: „Sur la floculation des milieux troubles." Arch. des sc. phys. et natur. [4] 10, 305; Schulze, dies. Journ. [2] 25, 431 und 27, 320.

Verdünnung entsprechend größere Mengen der Elektrolytlösung zur Erreichung der Gelbildung erforderlich sind, als bei stärkerer Konzentration, ein Umstand, der bei Bildung eines schwerlöslichen Salzes nicht in Frage kommt. Auch in dieser Beziehung verhält sich eine Collargollösung ebenso wie andere Kolloïde, so daß dieses Verhalten mit der Salznatur desselben nicht vereinbar ist. Dann kommt weiter noch hinzu, daß auch einige Alkalisalze, wie Chlornatrium und Ammoniumzitrat (durch welche eine Umsetzung in ein schwerlösliches Salz der Collargolsäure unmöglich ist, da ja gerade nur die Alkalisalze der Collargolsäure, wie Hanriot annimmt, löslich sind) in etwas größeren Mengen hinzugesetzt, Niederschläge erzeugen, welche in reinem Wasser nicht, wohl aber in Ammoniak löslich sind. Man kann also diesen Vorgang nur so erklären, daß die erwähnten Salze Gelbildung bewirken, während Ammoniak das Gel wieder zum Hydrosole peptisiert. Endlich ist auch das Verhalten der Collargollösung beim Durchgange des elektrischen Stromes so zu erklären, daß das kolloïdale Silber wie alle kolloïden Metalle anodische Konvektion zeigt, es scheidet sich im vorliegenden Falle nur gemeinschaftlich mit dem organischen Kolloïd als Gel ab und wird durch Einwirkung von Alkalien wieder peptisiert. Das von einer Elektrolyse nicht wohl die Rede sein kann, wird auch durch den ungeheuren Widerstand, den eine solche Lösung dem elektrischen Strome entgegensetzt, mehr als wahrscheinlich gemacht. Jedoch halte ich die Frage, ob im Collargol das Silberkolloïd gemischt mit einem indifferenten organischen Kolloïd oder mit dem Alkalisalze einer organischen Säure von sehr hohem Molekulargewicht anzunehmen ist, noch nicht für einwandsfrei entschieden, wenn auch nach dem Gesagten der erstere Fall mehr Wahrscheinlichkeit für sich haben dürfte. Weitere, namentlich quantitative Versuche, über die ich demnächst an gleicher Stelle zu berichten gedenke, werden darüber Aufschluß geben.

Hanriot geht dann weiter auf das Carey Leasche Silberkolloïd ein und hebt hervor, daß es nicht möglich ist, dasselbe von allen begleitenden Verunreinigungen zu befreien, ohne den Hydrosolzustand desselben zu gefährden. Man muß sich aber klar machen, daß den Hauptanteil dieser Ver-

unreinigungen hier Elektrolyte bilden, und zwar je nach der Darstellungsweise des Präparates zitronensaures Natrium oder Ammonium. Allerdings enthält auch das reinste Präparat noch etwas Eisen, und zwar wahrscheinlich als Ferrihydroxyd, entstanden durch geringe Hydrolyse des beim Reduktionsprozesse des Silbernitrates durch Oxydation gebildeten organischen Ferrisalzes. Wenn man aber bedenkt, daß Ferrihydroxyd ebenfalls wie das Silber ein Kolloïd ist, so wird man sich nicht wundern dürfen, wenn es sich von diesem letzteren nicht vollkommen trennen läßt. Daß aber dieses Eisen kein wesentlicher Bestandteil des Präparates ist, zeigen erstens die verschwindend geringe Menge desselben (eine von Schneider[1]) mit Hülfe von Alkohol gereinigte Probe enthielt in einem Liter des flüssigen Hydrosoles 12,248 g Silber und 0,038 g Eisen, und nicht, wie Hanriot angibt, 13,26 g Silber und 0,199 g Eisen), und zweitens die Reaktionen des Präparates. Das flüssige Hydrosol wird fast von allen Elektrolyten in das Gel übergeführt und namentlich sämtliche Säuren (ich habe die von Hanriot und seinen Gewährsmännern Chassevant und Posternak behauptete Löslichkeit in Essigsäure durchaus nicht bestätigen können) bewirken Ubergang des Kolloïds Silber in die gewöhnliche graue, schwammige Modifikation, wie sie meistens bei Reduktion von Silbersalzen auftritt. Obgleich nun aber das Hydrosol des Ferrihydroxydes nur gegen Einwirkung der Schwefelsäure empfindlich ist, während Salz-, Salpeter- und Essigsäure nicht das Gel bilden und in größerer Menge dem Silberkolloïd zugesetzt, dieses gegen die letztgenannten Elektrolyte schützen würde, können die äußerst geringen, im Carey Leaschen Silberkolloïd enthaltenen Mengen Ferrihydroxyd überhaupt keinen bemerkbaren Einfluß auf dasselbe ausüben, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man dasselbe mit dem unzweifelhaft vollkommen reinen, und deshalb von anderen Kolloïden freien, nach der Bredigschen[2]) Zerstäubungsmethode dargestellten Silberkolloïd vergleicht. Wie stark aber die Gegenwart anderer, beständiger Kolloïde die Eigentümlichkeiten eines so empfindlichen

[1]) Ber. 25, 1281.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, 951.

Kolloïdes, wie es das des Silbers ist, beeinflußt und diese nach der Richtung des Verhaltens des beständigen Kolloïdes ändert, kann man sowohl am Collargol erkennen, als auch an einem Gemische des Silberkolloïds von Carey Lea (gereinigt nach der Schneiderschen Methode) mit Eiweiß. Zum Vergleiche füge ich deshalb eine Tabelle an, in welcher die Einwirkung verschiedener Elektrolyte auf Collargollösung, auf das Hydrosol von Carey Lea, auf ein Gemisch von diesem mit Eiweiß und endlich auf Eiweiß zusammengestellt ist.

Was endlich das letzte von Hanriot zum Vergleiche herangezogene Silberpräparat, welches von Küspert[1]) zuerst durch Eingießen von verdünnter Silbernitratlösung in eine mit Formaldehyd versetzte Kaliumsilikatlösung dargestellt wurde, betrifft, so ist es natürlich einleuchtend, daß es ganz unmöglich sein muß, das Kolloïd Silber auch nur einigermaßen von einem so vollkommenen Kolloïd, wie es die Kieselsäure ist, zu trennen. Hanriot hatte zum Zwecke der Darstellung einer Silicargolsäure, die er sich wohl ähnlich zusammengesetzt denkt wie die vermeintliche Collargolsäure, und zur Trennung derselben von überschüssiger Kieselsäure, sein zunächst mit Essigsäure gefälltes Präparat in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung wieder mit Kohlensäure gefällt. Graham[2]) hat aber in seinen Arbeiten über Kieselsäure gezeigt, daß das Hydrosol derselben durch Kohlensäure gelatiniert, das Gel aber durch geringe Mengen verdünnter Alkalilauge wieder peptisiert wird; es kann also beim Lösen des Küspertschen Präparates in verdünnten Alkalien nicht von einer Salzbildung die Rede sein, sondern es verhält sich das Gelgemisch Silber-Kieselsäure genau wie die Kieselsäure selbst, und so oft auch der Prozeß wiederholt wird, werden beide Kolloïde vereint bleiben, wenn auch die Mengenverhältnisse beider sich etwas ändern können. Zu einer konstanten Zusammensetzung des Küspertschen Präparates wird man, namentlich wenn man noch andere Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien, als es Hanriot tat, anwendet, niemals gelangen können, und die Annahme der Exi-

[1]) Ber. 35, 4066.
[2]) Ann. Chem. 121, 36; Philosoph. Transact. 1861, 183.

stenz einer Silicargolsäure ist ebenso unberechtigt wie die einer Collargolsäure. Das von Hanriot angeführte Verhalten gegen konzentrierte Kalilauge bietet hierfür noch einen besonderen Beweis. Dieselbe löst die Kieselsäure zu einem Silikate auf, das Kolloïd Silber wird hierdurch des Schutzes durch das Kolloïd Kieselsäure beraubt, der bleibende Niederschlag kann sich in Alkali nicht zu einem Hydrosole lösen, da das Gel des Silberkolloïds für sich allein durch dieses nicht peptisiert wird.

Die sämtlichen von Hanriot untersuchten Präparate gaben bei der Erhitzung im Vakuum Kohlendioxyd und Wasserstoff ab. Er zieht deshalb die Möglichkeit in Betracht, daß ein Hydrür des Silbers in diesen Körpern zugegen sei. Ob diese Befunde richtig sind (Hanriot gibt für jedes Präparat nur eine Analyse an), mag dahingestellt bleiben, sicher ist nur, daß Carey Lea und Prange, die selbst auch an diese Möglichkeit glaubten, an ihren Präparaten nachgewiesen haben, daß es sich nicht um ein Hydrür des Silbers handeln kann. Daß das Präparat von Küspert bei der Titration mit Jodlösung mehr Jod verbraucht, als dem Silbergehalte desselben entspricht, hat seinen Grund in einem Gehalte an freiem Alkali (Hanriot hat vorher in seiner Analyse dieses Körpers selbst einen Gehalt von 3,83% KOH angegeben).

Wenn man nun einen kurzen Rückblick über diese Ausführungen wirft, so ergibt sich, daß alle die Präparate metallisches Silber in kolloïdalem Zustande enthalten, gemischt mit größeren oder geringeren Mengen anderer Kolloïde, welche die Eigenschaften des Silberkolloïdes mehr oder weniger beeinflussen.

Das Carey Leasche Silberkolloïd ist dasjenige Präparat, welches uns von allen auf chemischem Wege gewonnenen Präparaten am ungetrübtesten die Eigenschaften des reinen Hydrosoles des Silbers zeigt, da es nur Spuren eines fremden Kolloïdes enthält.

Angewendete Elektrolytlösung	Collargol	Carey Leas Silberkolloïd nach Schneider gereinigt	Carey Leas Silberkolloïd gemischt mit Eiweißlösung	Eiweißlösung
Essigsäure	zuerst violette Trübung, dann bei Mehrzusatz klare Lösung	Fällung zunächst schwarz, die bald grau wird und in Ammoniak unlöslich ist, ebenfalls unlöslich in Essigsäure	es tritt überhaupt keine Fällung ein	keine Fällung
verdünnte Salzsäure	es entsteht sofort eine violette Fällung, die in Ammoniak löslich ist	graueFällung, unlöslich in Ammoniak	unter Farbenänderung in Dunkelviolett, gefällt, Fällung in NH_3 unlöslich	allmählich tritt Fällung ein, unlöslich in NH_3
verdünnte Salpetersäure	desgleichen	desgleichen	sofort tritt Fällung ein, löslich in Ammoniak	Fällung, löslich in NH_3
verdünnte Schwefelsäure	desgleichen	desgleichen	allmähliche Farbenänderung in Braunviolett, dann Fällung, unlöslich in Ammoniak	keine Fällung
Zitronensäure Weinsäure	desgleichen	desgleichen Fällung mehr schwarz	keine Fällung auch durch große Mengen	desgleichen
Chlornatrium	StarkerZusatz bildet einen feinen, schwarzen Niederschlag. Nach dem Auswaschen in NH_3 löslich	desgleichen Fällung grau	auch durch ungeheure Mengen keine Fällung	desgleichen

Angewendete Elektrolytlösung	Collargol	Carey Leas Silberkolloïd nach Schneider gereinigt	Carey Leas Silberkolloïd gemischt mit Eiweißlösung	Eiweißlösung
Ammoniumzitrat	größerer Zusatz bildet braunvioletten Niederschlag, in NH_3 löslich	feine schwarze Fällung, in reinem Wasser löslich	erst durch starken Zusatz Farbenänderung, schließlich Fällung, in reinem Wasser zum Teil löslich	keine Fällung
Silbernitrat	sofort braunviolette Fällung, in NH_3 löslich	schwarze Fällung, wenn sofort mit NH_3 versetzt, etwas löslich, dann wieder grauschwarze Fällung	verhält sich wie Collargol, Fällung etwas mehr schwarzviolett	weiße Fällung, in NH_3 löslich
Kupfersulfat	sofort braunviolette Fällung, in NH_3 löslich	schwarze Fällung, unlöslich in NH_3	verhält sich wie Collargol	grünliche Fällung, in HH_3 blau löslich
Magnesiumsulfat	sofort braunviolette Fällung, löslich in NH_3	schwarze Fällung, unlöslich in NH_3	nicht gefällt, durch Zusatz festen Salzes geringe Farbenänderung	keine Fällung

Zur Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms;

von

E. Mohr.

Nach Pasteur ist die optische Aktivität organischer Verbindungen Folge der Asymmetrie des Moleküls, nach van t'Hoff und Le Bel die Folge der Anwesenheit einer oder mehrerer sogenannter asymmetrischer Kohlenstoffatome.[1]) Vor kurzem wies O. Aschan[2]) darauf hin, daß in dem zweifellos asymmetrischen Molekül des optisch aktiven Inosits und in gewissen bicyklischen Ringsystemen mittels der üblichen Betrachtungen kein asymmetrisches Kohlenstoffatom nachgewiesen werden könne; nach Aschan führt also z. B. beim aktiven Inosit die van t'Hoff-Le Belsche Betrachtungsweise zu Folgerungen, die mit den Tatsachen nicht in Übereinstimmung stehen.

Der Zweck der folgenden Zeilen ist, zu zeigen, daß unter Anwendung gewisser zulässiger und zweckmäßiger Anschauungen auch in den soeben erwähnten Fällen die van t'Hoff-Le Belsche Betrachtungsweise mit den Tatsachen in Übereinstimmung gebracht werden kann.

Das van t'Hoff-Le Belsche Prinzip wird gewöhnlich in folgender Weise formuliert:

(I) Das System *C a b c d* ist asymmetrisch, also optisch aktiv, wenn die vier Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* verschieden sind. Daß dieser Satz nur mit bestimmten Einschränkungen Gültigkeit besitzt, darauf scheint bisher noch nicht mit dem nötigen Nachdruck hingewiesen zu sein. Hier sollen zunächst die Konsequenzen besprochen werden, die sich ergeben, wenn man jenen Satz (I) außerhalb seines Gültigkeitsbereiches anwendet. Es scheint nämlich, daß

[1]) Hierbei wird von solchen Substanzen abgesehen, deren optische Aktivität durch die Anwesenheit eines asymmetrischen Zinnatoms usw. bedingt ist.

[2]) Ber. 35, 3389, 3396 (1902).

man gelegentlich nicht nur stoffliche Verschiedenheit und Strukturverschiedenheit, sondern auch jede beliebige Konfigurationsverschiedenheit zweier von den vier Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* für hinreichend gehalten hat, um das zugehörige Kohlenstoffatom *C* asymmetrisch zu machen. Das führt aber zu Konsequenzen, die meines Erachtens widerspruchsvoll und unhaltbar sind. Ein Beispiel wird dies zeigen. Emil Fischer[1]) bezeichnet bei der Diskussion der Stereoisomeriefälle, die bei der Trioxyglutarsäure,

$$HO_2C.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H,$$

möglich sind, das mittelste Kohlenstoffatom als symmetrisch, wenn die beiden strukturell gleichen Substituenten

$$—CH(OH).CO_2H$$

gleiche Configuration aufweisen. Die naheliegende Konsequenz, das mittelste Kohlenstoffatom als asymmetrisch zu bezeichnen, wenn die beiden Substituenten $.CH(OH).CO_2H$ verschiedene Konfigurationen aufweisen, wird an jener Stelle nicht ausdrücklich und wörtlich ausgesprochen, scheint aber der dort mitgeteilten Erwägung zu Grunde zu liegen, denn Rabe[2]) zitiert diese E. Fischerschen Auseinandersetzungen[1]), indem er jene naheliegende Konsequenz ausdrücklich und wörtlich anführt.

Diese Bezeichnungsweise enthält jedoch einen Widerspruch, denn man nennt dann ein solches Kohlenstoffatom symmetrisch, durch welches man keine Symmetrieebene legen kann, und andererseits nennt man ein solches Kohlenstoffatom asymmetrisch, durch welches man eine Symmetrieebene legen kann. Von der Richtigkeit dieser Behauptung kann man sich am Modell sofort überzeugen. Fig. 1 stellt das Modell eines Moleküls der einen optisch inaktiven, nicht spaltbaren Trioxyglutarsäure dar (bei welcher die Konfiguration der zwei Substituenten $—CH(OH).CO_2H$ nicht identisch ist). Die durch das mittlere Kohlenstoffatom gelegte Ebene *E* ist, wie man sofort sieht, eine Symmetrieebene des Moleküls, also ist hier das mittlere Kohlenstoffatom symmetrisch.

[1]) Ber. **24**, 1839 (1891).
[2]) Ann. Chem. **313**, 160 (1900).

Fig. 2 stellt das Modell eines Moleküls einer optisch aktiven Trioxyglutarsäure dar:

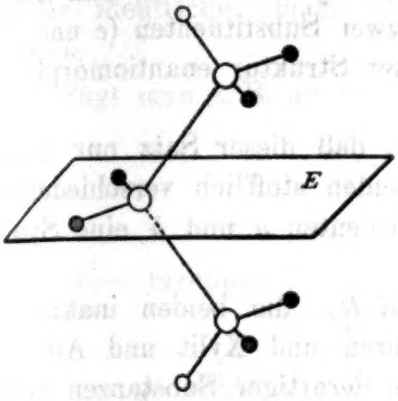


Fig. 1.

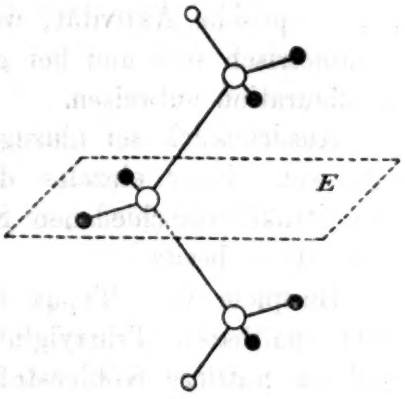


Fig. 2.

Die Ebene *E* ist hier nicht Symmetrieebene, denn einer schwarzen Kugel steht eine schraffierte gegenüber und umgekehrt. Das mittelste Kohlenstoffatom der optisch aktiven Trioxyglutarsäuren kann also nicht als symmetrisch bezeichnet werden[1]) ebensowenig wie ein menschlicher Körper symmetrisch genannt werden kann, der auch am linken Arm eine rechte Hand sitzen hat. Die oben (S. 370) erwähnten Widersprüche verschwinden jedoch vollkommen, wenn man das asymmetrische Kohlenstoffatom etwas anders als bisher und zwar folgendermaßen definiert:[2]) **asymmetrisch ist ein Kohlenstoffatom dann, wenn man keine Symmetrieebene durch dasselbe legen kann.** Diese sehr trivial klingende Tautologie führt nun zunächst zu jener oben erwähnten Einschränkung des Satzes (I):

(Ia) **Das System *C a b c d* ist asymmetrisch, also optisch aktiv, wenn die vier Substituenten *a*, *b*, *c* und *d* stofflich oder strukturverschieden sind.**

In denjenigen Fällen jedoch, wo zwei von den vier Substituenten gleiche, aber asymmetrische Struktur zeigen (z. B. $CH(OH).CO_2H$), trifft man die Entscheidung nach folgenden Sätzen, die weiter nichts sind, als konsequente Anwendungen

[1]) Ber. 24, 1889.

[2]) Diese Definition ist nicht neu; siehe Landolt, opt. Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 121.

der oben gegebenen Definition des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

(II) Das System $C\,a\,b\,c\,c'$ ist symmetrisch und zeigt keine optische Aktivität, wenn zwei Substituenten (c und c') asymmetrisch sind und bei gleicher Struktur enantiomorphe[1]) Konfiguration aufweisen.

Ausdrücklich sei hinzugefügt, daß dieser Satz nur dann gilt, wenn jeder einzelne der beiden stofflich verschiedenen oder strukturverschiedenen Substituenten a und b eine Symmetrieebene besitzt.

Beispiele vom Typus $C\,a\,b\,R_l\,R_d$: die beiden inaktiven, nicht spaltbaren Trioxylglutarsäuren und Xylit und Adonit. Daß das mittlere Kohlenstoffatom derartiger Substanzen symmetrisch ist, hebt bereits Landolt[2]) hervor.

(III) Das System $C\,a\,b\,c\,c$ enthält keine Symmetrieebene, ist also asymmetrisch und optisch aktiv, wenn die beiden strukturgleichen Substituenten c asymmetrisch sind und identische Konfiguration aufweisen.

Beispiele vom Typus $C\,a\,b\,R_l\,R_l$, bezw. $C\,a\,b\,R_d\,R_d$, die beiden optisch aktiven Trioxyglutarsäuren.

Schon hier muß auf eine Eigentümlichkeit der Asymmetrie des Systems $C\,a\,b\,R_l\,R_l$ hingewiesen werden. Läßt man in einem System $C\,a\,b\,c\,d$, dessen Asymmetrie durch Satz (I a) definiert wird, zwei Substituenten ihre Plätze wechseln, so erhält man bekanntlich den optischen Antipoden; ganz anders beim System $C\,a\,b\,R_l\,R_l$: hier führt der Platzwechsel zweier von den vier Substituenten a, b, R_l und R_l nicht zum optischen Antipoden, weil das Spiegelbild von $C\,a\,b\,R_l\,R_l$ das System $C\,a\,b\,R_d\,R_d$ ist. Später wird auf diese Verhältnisse noch näher eingegangen werden (s. sekundäre oder induzierte Asymmetrie).

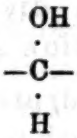
---

[1]) Unter „enantiomorpher Konfiguration" zweier strukturidentischer Gruppen verstehe ich den z. B. in der Mesoweinsäure vorhandenen Fall, daß die losgelöst gedachten asymmetrischen Gruppen, einander in passender Lage gegenübergestellt, Spiegelbilder von einander sind (denselben Sprachgebrauch findet man bei V. Meyer und Jacobson, Lehrb. d. org. Chem II, 1, 730). Zwei Gruppen dieser Art werden künftig mit R_l und R_d bezeichnet.

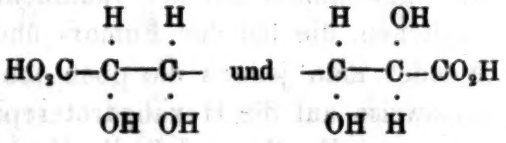
[2]) Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 121.

(IV) Das System *C a b c c'* zeigt keine Symmetrie, ist also asymmetrisch und optisch aktiv, wenn die beiden asymmetrischen Substituenten *c* und *c'* gleiche Struktur, aber weder identische, noch enantiomorphe Konfiguration aufweisen.

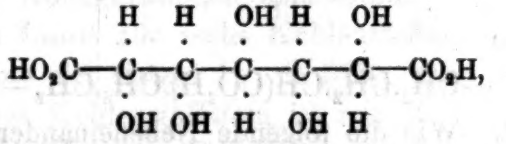
Fügt man z. B. an die Gruppe



die beiden Gruppen



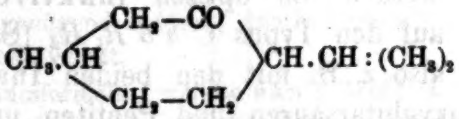
(deren Konfiguration man vielleicht als allomorph bezeichnen könnte), so erhält man die Pentaoxypimelinsäure



deren Asymmetrie E. Fischer nachgewiesen hat.[1])

Für den eingangs erwähnten Zweck ist nur noch die Übertragung dieser Betrachtungen vom acyklischen auf das cyklische Gebiet notwendig.

Es ist zulässig und oft auch zweckmäßig, eine Kette, die mit ihren beiden Enden an zwei Affinitäten eines und desselben Kohlenstoffatoms gebunden ist, mit zwei acyklischen, von einander unabhängigen Substituenten zu vergleichen. So ist z. B. das mit der Isopropylgruppe verbundene Kohlenstoffatom im Menthon

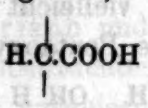


deswegen asymmetrisch, weil die Kette $-CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO-$ zwei einwertigen, strukturverschiedenen Substi-

[1]) Ann. Chem. 270, 67 (1892).

tuenten gleich geachtet werden darf. Analoges gilt für das mit dem Methyl verbundene Ringkohlenstoffatom. Diese schon längst gebräuchliche Betrachtungsweise kann nun auch auf die Fälle angewendet werden, wo die Kette mit ihren zwei ungleichwertigen Enden nicht mit zwei strukturverschiedenen Substituenten zu vergleichen ist, sondern mit zwei asymmetrischen Substituenten, die gleiche Struktur aber verschiedene Konfiguration aufweisen.

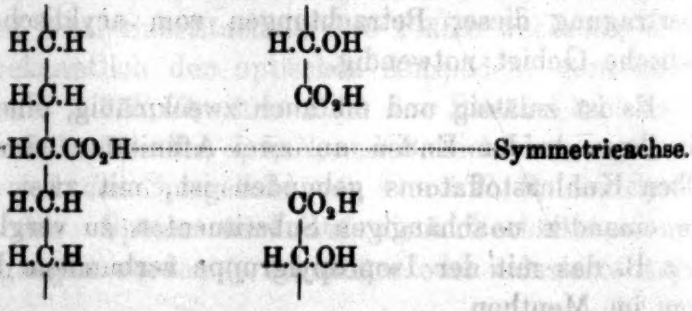
1. Beispiel: Hexahydroterephtalsäuren. Die sog. „relative Asymmetrie“ [1]) zweier Kohlenstoffatome im Moleküle dieser Säuren wird gewöhnlich mit den räumlichen Lagerungsverhältnissen verglichen, die bei der Fumar- und Maleïnsäure vorkommen. Wendet man jedoch die oben am Menthon gezeigte Betrachtungsweise auf die Hexahydroterephtalsäuren an, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Gruppe



mit der Kette

$$—CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH_2—$$

verbunden ist. Wie die folgende Nebeneinanderstellung zeigt, ist diese Kette zwei asymmetrischen Substituenten von gleicher Struktur, aber enantiomorpher Konfiguration gleich zu achten:



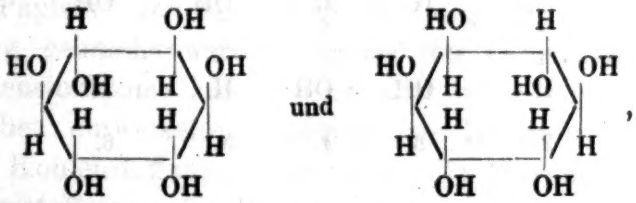
Hierdurch werden die optisch inaktiven Hexahydroterephtalsäuren auf den Typus $C\ a\ b\ R_l\ R_d$ (Satz II, S. 372) zurückgeführt, also z. B. mit den beiden inaktiven, nicht spaltbaren Trioxyglutarsäuren und Pentiten in Parallele gestellt. Die sog. „relativ asymmetrischen“ Kohlenstoffatome sind nach dieser Betrachtungsweise also symmetrisch; sie

[1]) A. v. Baeyer, Ann. Chem. 245, 128 (1888).

unterscheiden sich jedoch von gewöhnlichen symmetrischen Kohlenstoffatomen dadurch, daß an ihnen nicht, wie sonst, mindestens zwei gleiche Substituenten sitzen, sondern vier von einander verschiedene Substituenten, von denen jedoch zwei Spiegelbilder von einander sind.

2. Beispiel: die optisch aktiven Inosite.

Meyerhoffer[1]) und Bouveault[2]) haben darauf hingewiesen, daß nur zwei enantiomorphe, asymmetrische Konfigurationen des Inosits, $C_6H_6(OH)_6$, denkbar sind, nämlich folgende[3]):



alle anderen Konfigurationen sind symmetrisch. Daß im optisch aktiven Inosit alle sechs Kohlenstoffatome asymmetrisch sind (im Sinne des Satzes IV, S. 373), zeigt folgende Überlegung. Jedes Kohlenstoffatom ist mit H, OH und den beiden Enden der Kette —(H.C.OH)$_5$— verbunden. Diese Kette weist asymmetrische Konfiguration auf, was man am besten unter Anwendung der bekannten ebenen Projektionsformeln[4]) erkennt. Denkt man sich nämlich aus der folgenden Insitformel die CH.OH-Gruppe Nr. 1 herausgeschält,

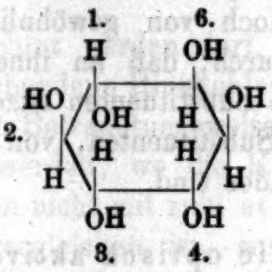
---

[1]) Stereochemie, S. 92 (1892).

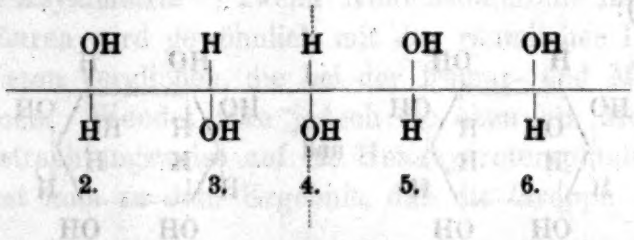
[2]) Bouveault gibt an [Bull. soc. chim. [3] 11, 356 (1894)], daß alle 6 Kohlenstoffatome des aktiven Inosits asymmetrisch seien, doch bemerke man dies nur, wenn man das räumliche Modell betrachte. van't Hoff sagt vom aktiven Inosit (Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl. (1894), S. 90), daß Abwesenheit von Symmetrie sich nicht, wenigstens nicht genügend evident, durch Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffs verrät.

[3]) Die Raumformeln, welche van't Hoff (a. a. O. S. 91) angibt, sind, worauf bereits Aschan aufmerksam gemacht hat (Struktur- und stereochemische Studien in der Kamphergruppe, Helsingsfors (1895), S. 136 bis 137) offenbar durch Druckfehler entstellt, denn sie können durch Drehung miteinander zur Deckung gebracht werden.

[4]) Ber. 27, 3211 (1894).

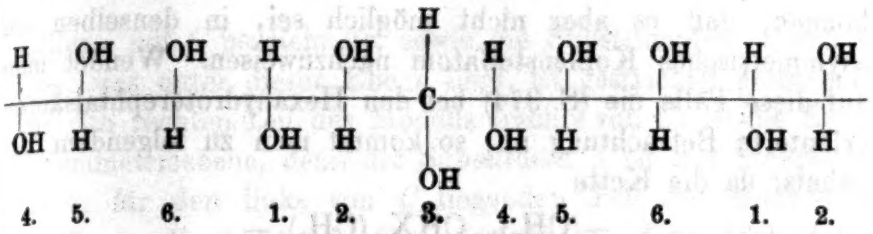


und die übrig bleibende Kette $-(H.C.OH)_5-$ in der bekannten Weise auf die Ebene des Papiers projiziert, so erhält man folgende Formel:



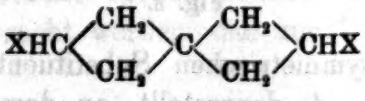
Da ein durch das 4. Kohlenstoffatom gelegter vertikaler Strich (punktiert eingezeichnet) diese Projektionsformel nicht in zwei symmetrische Hälften teilt, so ist diese Kette zwei asymmetrischen Substituenten von gleicher Struktur gleich zu achten, die weder identische, noch enantiomorphe Konfiguration aufweisen.

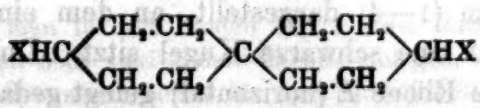
Das Kohlenstoffatom Nr. 1 ist also asymmetrisch im Sinne des Satzes IV (S. 373). Da man dieselbe Überlegung mit demselben Erfolge auch auf die fünf anderen Kohlenstoffatome übertragen kann, so sind alle sechs Kohlenstoffatome asymmetrisch. Schließlich ist noch, wie in allen solchen Fällen, die Frage zu erörtern, ob nicht vielleicht von diesen sechs asymmetrischen Kohlenstoffatomen je zwei sich gegenseitig kompensieren, ähnlich wie z. B. in der Mesoweinsäure. Zur Beantwortung dieser Frage denkt man sich in der obigen Inositformel den Kohlenstoffring zunächst zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom aufgeschnitten und nun die ganze Kette vom dritten Kohlenstoffatom nach links hin in die Ebene des Papiers projiziert, dann denkt man sich den Ring zwischen 2 und 3 aufgeschnitten und nun die ganze Kette von 3 an nach rechts hin hingelegt; man erhält so folgende Formel:



In derselben Weise, wie hier für das Kohlenstoffatom Nr. 3, kann man noch fünf andere Formeln ableiten, die die Konfiguration um die fünf anderen Kohlenstoffatome des Inositmoleküls darstellen; diese sechs Formeln können nicht durch zulässige Verdrehungen und Verschiebungen in der Ebene des Papiers[1]) und darauffolgende Spiegelung miteinander zur Deckung gebracht werden; keines der sechs asymmetrischen Kohlenstoffatome kompensiert also eines der anderen. Aus der oben entwickelten Fassung der Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom folgt also die Asymmetrie der sechs Kohlenstoffatome im aktiven Inosit.

Bei den zuletzt besprochenen Sätzen und Beispielen handelte es sich immer um solche symmetrische, bezw. asymmetrische Kohlenstoffatome, an denen neben zwei asymmetrischen Substituenten zwei symmetrische sitzen, d. h. zwei Substituenten, von denen jeder einzelne eine Symmetrieebene aufweist (z. B.: H und OH); es sind das diejenigen Substituenten, die bisher mit *a* und *b* bezeichnet wurden. Bei den folgenden Betrachtungen hingegen handelt es sich um die Symmetrieverhältnisse solcher Kohlenstoffatome, an denen nur asymmetrische Substituenten sitzen. Die Veranlassung hierzu ist der Hinweis von O. Aschan[2]), daß Substanzen von folgenden Strukturformeln





zwar in je zwei enantiomorphen Formen müssen existieren können, da zwei enantiomorphe Modelle konstruiert werden

[1]) Ber. 27, 3216 (1894).
[2]) Ber. 35, 3396 (1902).

können, daß es aber nicht möglich sei, in denselben ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nachzuweisen. Wendet man auf diese Fälle die (S. 374) bei den Hexahydroterephtalsäuren erläuterte Betrachtung an, so kommt man zu folgendem Ergebnis: da die Kette

$$-(CH_2)_n . CHX . (CH_2)_n-$$

zwei asymmetrischen Substituenten von gleicher Struktur und enantiomorpher Konfiguration (R_l und R_d) gleich geachtet werden darf, so erscheinen die von Aschan angeführten Substanzen als spezielle Fälle des allgemeinen Typus

Das Modell zeigt, daß ein solches Kohlenstoffatom asymmetrisch ist, denn es ist nicht möglich, durch das Kohlenstoffatom eine Ebene zu legen, die Symmetrieebene des ganzen Moleküls ist (das Modell enthält auch keinen Symmetriemittelpunkt). Fig. 3 stellt das Modell eines solchen Moleküls dar:[1])

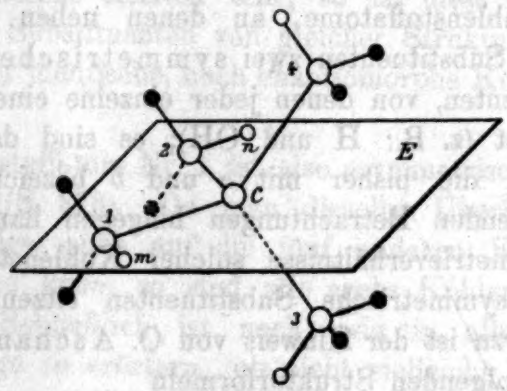


Fig. 3.

Jeder der vier asymmetrischen Substituenten ist durch ein Kohlenstoffatom (1—4) dargestellt, an dem eine weiße, eine schraffierte und eine schwarze Kugel sitzt. Durch das ganze Modell ist eine Ebene E (horizontal) gelegt gedacht. In dieser Horizontalebene liegen die Kohlenstoffatome 1 und 2 und das

[1]) Für Demonstrationszwecke eignen sich sehr gut Modelle, an denen die asymmetrischen, enantiomorphen Gruppen R_l und R_d durch Hände (mit Werg ausgestopfte Handschuhe) dargestellt sind.

mittlere, mit C bezeichnete, sowie die Substituenten m und n; alles, was unter dieser Ebene liegt, ist gestrichelt gezeichnet. Für den rechten Teil des Modells (rechts von C) ist die Ebene E Symmetrieebene, denn der Substituent 3 ist das Spiegelbild von 4; für den links von C liegenden Teil des Modells ist die Ebene E aber nicht Symmetrieebene, denn hier stehen den beiden über der Ebene liegenden schwarzen Kugeln unter der Ebene zwei schraffierte Kugeln gegenüber; die linke Modellhälfte ist zwar auch symmetrisch gebaut, ihre Symmetrieebene E_1 steht aber senkrecht auf E (s. Fig. 4).[1])

Herr O. Aschan, den ich gelegentlich einer brieflichen Diskussion auf die Asymmetrie dieses mittleren Kohlenstoffatoms hinwies, machte mich jedoch auf die Tatsache aufmerksam, daß man das oben dargestellte Modell (Fig. 3) mit seinem Spiegelbilde zur Deckung bringen kann; für den Hinweis auf diese höchst merkwürdige Eigenschaft des oben besprochenen Molekülmodells spreche ich Hrn. O. Aschan auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank aus. Die Tatsache, daß ein asymmetrisches Modell mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann, scheint zunächst widerspruchsvoll und undenkbar zu sein. Die Lösung des Widerspruchs läßt sich am besten durch folgende Betrachtung erläutern: alle anderen Molekülmodelle, die wie das der Mesoweinsäure mit ihrem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden können, können leicht in eine solche Form gebracht werden, daß zur Überdeckung mit dem

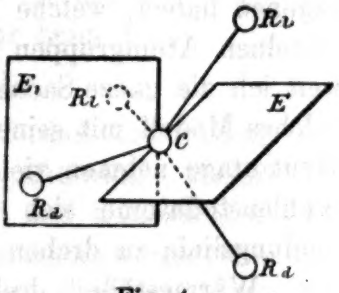


Fig. 4.

[1]) Wenn man in dem Modell Fig. 3 zwei Substituenten passend dreht, kann man noch zwei andere Ebenen einlegen, die auch die Eigenschaft haben, Symmetrieebenen für eine Modellhälfte zu sein; die eine Ebene liegt symmetrisch zwischen 1 und 4, die andere symmetrisch zwischen 2 und 3. Man kann nachweisen, daß man unter keinen Umständen die vier Substituenten in eine solche Lage bringen kann, daß man die soeben erwähnten vier Ebenen partieller Symmetrie alle gleichzeitig einlegen kann; günstigsten Falls kann man gleichzeitig 3 von diesen Ebenen im Modell unterbringen.

Spiegelbild ausschließlich Drehungen und Parallel-Verschiebungen des ganzen Modells notwendig sind; Drehungen einzelner Atomgruppen im Sinne des bekannten Prinzips der freien Drehbarkeit sind hierbei nicht notwendig, wenn man dem Modell von Anfang an eine passende Gestalt gegeben hat. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei dem Modell Fig. 3; wenn man ein solches Modell mit seinem Spiegelbild zur Deckung bringen will, muß man unter allen Umständen einzelne Atomgruppen (im Sinne des Prinzips der freien Drehbarkeit) um einen bestimmten Winkel verdrehen, mag man vorher den einzelnen Atomen oder Atomgruppen eine Lage gegeben haben, welche immer man will. Gestattet man den einzelnen Atomgruppen diese Verdrehung nicht, so ist es (soweit ich die ganze Sache überblicken kann) nicht möglich, ein solches Modell mit seinem Spiegelbild zur Deckung zu bringen. Heutzutage nehmen viele Chemiker an, daß einfach gebundene Kohlenstoffatome sich frei und ungehindert um ihre Verbindungslinie zu drehen vermögen und auch tatsächlich infolge der „Wärmestöße“ drehen. Wenn diese Annahme (Prinzip der freien Drehbarkeit) richtig ist, dann besteht zwischen dem Molekül $(R_l)_2 > C < (R_d)_2$ und seinem Spiegelbild auf die Dauer kein Unterschied, denn im Laufe der Zeit wird schließlich jedes derartige Molekül einmal mit seinem Spiegelbilde identisch werden; dann müssen also die Verbindungen vom Typus $(R_l)_2 > C < (R_d)_2$ inaktiv und nicht spaltbar sein. Vom Typus der Mesoweinsäure unterscheidet sich dieser Typus durch seine Asymmetrie. Dieser inaktive, nicht spaltbare asymmetrische Typus würde ferner den Gültigkeitsbereich des eingangs erwähnten Pasteurschen Prinzips (Asymmetrie des Moleküls hat optische Aktivität zur Folge) einschränken. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß diese Inaktivität einer asymmetrischen Substanz ein positiver und direkter Beweis des Prinzips der freien Drehbarkeit wäre. Direkte Beweise dieses Prinzips sind mir nicht bekannt; indirekt pflegt man es zu stützen mit dem Hinweis darauf, dass z. B. schon Substanzen wie der Äthylalkohol in unendlich vielen verschiedenen isomeren Formen müßten existieren können, wenn die beiden Kohlenstoffatome sich nicht frei und ungehindert drehen könnten, sondern in jeder beliebigen, einmal gegebenen,

gegenseitigen Stellung dauernd verharren müßten. Diese Argumentierung scheint mir nicht sehr stichhaltig zu sein, denn man kann sich auch ohne das Prinzip der freien Drehbarkeit eine meines Erachtens recht gut mit den Tatsachen übereinstimmende Vorstellung machen, wenn man annimmt, daß von allen Konfigurationsmöglichkeiten, die bei zwei einfach mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen denkbar sind, eine die einzige, dauernd existenzfähige ist (kleine Oszillationen um diese Ruhelage sind wohl auch zulässig). Dieses Prinzip „der dauernd fixierten Ruhelage" führt wohl in den allermeisten Fällen zu denselben Folgerungen wie das oben besprochene Prinzip der freien Drehbarkeit (oder der nicht dauernd fixierten Ruhelage), nur beim Typus

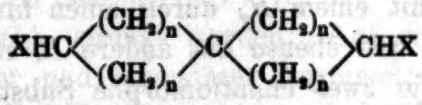
$$(R_l)_2 > C < (R_d)_2$$

ergeben sich Differenzen, denn hier fordert das Prinzip der dauernd fixierten Ruhelage optische Aktivität. Wenn also einmal eine solche Substanz dargestellt und untersucht werden wird, wird man vielleicht auch eine eindeutige experimentelle Entscheidung zwischen jenen beiden Prinzipien treffen können. Leider scheinen die experimentellen Schwierigkeiten einer solchen Untersuchung recht groß zu sein.

Es wurde oben (S. 378) darauf hingewiesen, daß die Kette

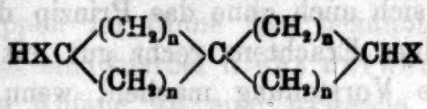
$$-(CH_2)_n . CHX . CH_2)_n-$$

hinsichtlich ihrer Konfigurationsverhältnisse zwei asymmetrischen, strukturell gleichen Substituenten von enantiomorpher Konfiguration (R_l und R_d) gleich geachtet werden kann. Zwischen den Enden der obigen Kette im Molekül



einerseits und den Substituenten R_l und R_d im Molekül $(R_l)_2 > C < (R_d)_2$ anderseits besteht jedoch der Unterschied, daß letztere (unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Prinzips der freien Drehbarkeit) sich unabhängig von einander vollkommen beliebig und frei drehen können, während die Kettenenden nur ein relativ sehr geringes Maß freier Drehbarkeit (Oszillationen um fixierte Ruhelagen) aufweisen, weil

sie eben durch die mittleren Kettenglieder ein für allemal aneinander gekoppelt sind. Daher kann das Modell



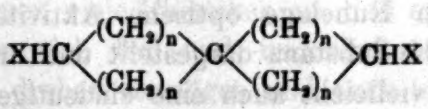
diejenigen Eigenschaften nicht aufweisen, die das Modell

$$(R_l)_2 : C : (R_d)_2$$

bei vollkommen freier Drehbarkeit seiner Substituenten zeigt; d. h. das erstere Modell kann mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden; jene Substanzen sind optisch aktiv infolge der Asymmetrie des mittleren Kohlenstoffatoms, welches beiden Ringen angehört. Als Ursache des soeben besprochenen Unterschiedes zwischen den beiden Modellen

$$(R_l)_2 : C : (R_d)_2$$

und



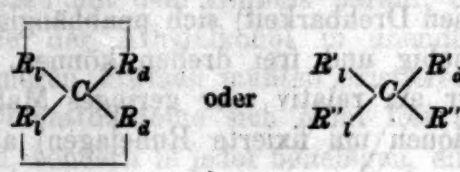
(nämlich Überdeckbarkeit bezw. Nichtüberdeckbarkeit mit dem Spiegelbild) ist übrigens die teilweise behinderte Drehbarkeit der Enden der Kette

$$-(CH_2)_n . CHX . (CH_2)_n-$$

nicht unbedingt erforderlich. Als Ursache des Unterschiedes genügt nämlich schon vollkommen die Tatsache der Zusammengehörigkeit der Kettenenden. Man kann das sehr einfach dadurch nachweisen, daß man in einem Modell

$$(R_l)_2 : C : (R_d)_2$$

(Fig. 3) ein R_l mit einem R_d durch einen hinreichend langen Faden verknüpft und ebenso das andere R_l mit dem anderen R_d; dann sind je zwei enantiomorphe Substituenten ein für allemal mit einander verbunden, in ihrer Drehbarkeit jedoch absolut nicht gehindert (wenigstens bei passender Befestigung und Länge der Fäden). Ein solches Modell



kann nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden, wenigstens nicht in der Weise, das auch die Fäden zur Deckung kommen.

Hiermit dürfte wohl im wesentlichen der Nachweis erbracht sein, daß auch in den von O. Aschan angeführten Molekülen asymmetrische Kohlenstoffatome nachgewiesen werden können.

Es sind nun noch einige Konsequenzen zu besprechen, die sich aus den vorhergehenden Ausführungen ergeben und zum Teil von den bisher gebräuchlichen Anschauungen abweichen.

Bisher ist z. B. im Molekül der Milchsäure nur das mittlere Kohlenstoffatom als asymmetrisch bezeichnet worden; nach der oben aufgestellten Definition des asymmetrischen Kohlenstoffatoms sind auch die beiden anderen Kohlenstoffatome der Milchsäure asymmetrisch, denn man kann durch ein Kohlenstoffatom, welches an ein asymmetrisches Radikal R_l oder R_d gebunden ist, im allgemeinen keine Symmetrieebene legen (eine Ausnahme ist im Satz II enthalten, S. 372). Die Asymmetrie des Methyl- und Karboxylkohlenstoffatoms der Milchsäure ist natürlich anderer Art als die Asymmetrie des mittleren Kohlenstoffatoms; erstere möchte ich induzierte oder sekundäre Asymmetrie nennen im Gegensatz zur Asymmetrie der letzteren Art, die primäre oder selbständige Asymmetrie genannt werden möge. Selbständige oder primäre Asymmetrie ist durch Satz Ia (S. 371) definiert; wie sich die Induktionen mehrerer selbständig asymmetrischer Kohlenstoffatome auf ein mit ihnen verbundenes Kohlenstoffatom superponieren, ist in den Sätzen II—IV (S. 372—373) und an dem Typus $(R_l)_2 : C : (R_d)_2$ gezeigt worden. Auf einen Unterschied zwischen primärer und sekundärer Asymmetrie wurde bereits beim III. Satz (S. 372) hingewiesen. Induzierte oder sekundäre Asymmetrie ist z. B. von E. Fischer bei der asymmetrischen Synthese experimentell nachgewiesen worden (Anlagerung von Blausäure an Aldosen; ferner Chem. Centralbl. 1902, II, 214).

Bei der Berechnung der Zahl der theoretisch möglichen stereoisomeren Formen einer Substanz mittels der bekannten Formel aus der Zahl n der im Molekül enthaltenen asym-

metrischen Kohlenstoffatome kommt im Allgemeinen nur die Zahl der selbständig asymmetrischen Kohlenstoffatome in Frage; die von Landolt[1]) „pseudo-asymmetrisch" genannten mittleren Kohlenstoffatome der Trioxyglutarsäuren usw. sind nach der hier gebrauchten Terminologie Kohlenstoffatome, die infolge des Einflusses zweier benachbarter, selbständig asymmetrischer Kohlenstoffatome je nach deren Konfiguration bald symmetrisch, bald (sekundär) asymmetrisch sind. Ob bei der Berechnung der Zahl der Isomeren in komplizierteren Fällen eine Unterscheidung von primär und sekundär asymmetrischen Kohlenstoffatomen nützlich und zweckmäßig sein wird, scheint mir fraglich, da die Gültigkeit der bekannten Formeln, wie 2^n usw. auf ein verhältnismäßig enges Gebiet nicht zu komplizierter Fälle beschränkt ist. Unter allen Umständen bestimmt man, namentlich in komplizierteren Fällen, die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren zweckmäßig nicht vermittels solcher Formeln, sondern an der Hand des Modells oder an passend gewählten ebenen (zweidimensionalen) Projektionsformeln.

Die hier entwickelten Anschauungen sind Präzisierungen der ursprünglichen Formulierung des Le Bel-van't Hoffschen Prinzips. Was hierbei an Einfachheit verloren gegangen ist, ist an Präzision gewonnen worden; allerdings entsteht nun erst recht die Frage, ob es nicht zweckmäßiger ist, an Stelle des van't Hoffschen das einfachere Pasteursche Prinzip zu stellen, um so mehr als die oben entwickelte Präzisierung des van't Hoffschen Prinzips eine Annäherung an den Pasteurschen Standpunkt deutlich erkennen läßt.

[1]) Das optische Drehungsvermögen; 2. Aufl., S. 50.

Über den Milchsaft von *Asclepias syriaca L.*;[1])

von

J. Marek.

Erste Mitteilung.

Den Milchsaft dieser Pflanze untersuchte bis jetzt nur Dr. C. List.[2]) Es stand ihm jedoch nur ein geringes Material zur Verfügung, so daß er nur einige Versuche anstellen konnte. Daher entschloß ich mich, ein größeres Quantum dieses Milchsaftes zu untersuchen. Zu diesem Zwecke ließ ich zur Zeit der Blüte der genannten Pflanze[3]) etwa 1 l dieses Milchsaftes sammeln, und zwar so, daß die Pflanze abgeschnitten wurde, und die hervorquellenden milchigen Tropfen in einem Gefäße gesammelt wurden. Der an der Pflanze haftende Sand verunreinigt zwar den Saft, aber er setzt sich nach 12stündigem Stehen fast vollständig ab.

I.

1. Dieser Milchsaft reagiert schwach sauer (auf Lackmus); hat gleich seinen Blüten einen schwachen, spezifischen, ätherischen Geruch und einen etwas scharfen Geschmack. In dünner Schicht trocknet er schnell ein und ist dann stark klebrig und fadenziehend; bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, zersetzt sich sein wäßriger Teil unter Einfluß von Mikroorganismen, und es entsteht eine Gärung (welche ich später einmal noch näher untersuchen werde), bei welcher sich die Flüssigkeit etwas bräunt und bedeutende Menge Gas entwickelt. Nach einiger Zeit (etwa nach 4 Tagen) scheidet sich dann ein weißer, käsiger Niederschlag aus.

[1]) Diese Pflanze wächst wild in großer Menge, knapp an den Saveufern bei Zagreb und — soviel ich in Erfahrung bringen konnte — begleitet sie diesen Flußlauf von Podsused bis Sisak (also eine Strecke von ca. 75 km). Auf den Milchsaft dieser Pflanze machte mich Herr Dr. Lazar Car, Zoologe und Custos des hiesigen naturwissenschaftlichen Museums aufmerksam.

[2]) Ann. Chem. 69, 125 (1849). [3]) Ende Juni 1901.

Nach dieser Gärung ändert sich der Geruch der Flüssigkeit total. Er ist jetzt intensiv und erinnert an Guajacol und etwas an Buttersäure. Die bräunliche Flüssigkeit reagiert jetzt stark sauer. Bei 13° ist diese Gärung (wahrscheinlich zum großen Teil nur alkoholische Gärung) sehr langsam.

2. Die Dichte des frischen Milchsaftes betrug 1,0280 bis 1,0352 ($d^{15°}/_{15°}$), je nachdem die Pflanze an einem schattigem (geringere Dichte) oder sonnigem Ort wuchs, und je nachdem der Saft schneller oder langsamer gesammelt wurde, weil im letzteren Falle etwas mehr Wasser — während des Sammelns — aus dem Milchsafte (der sich in offenen Sammelgefäßen befindet) verdunstet als im ersteren Falle.

3. Erwärmt man den Milchsaft, so fängt er schon bei 38° — viel schneller jedoch bei 90° — an, zu koagulieren. Dabei bildet sich eine gelbe Flüssigkeit und ein zäher Klumpen (bei frischem Saft und bei 90°) oder ein weißer, käsiger, dichter Niederschlag und eine etwas trübe, gelbe oder bräunliche Flüssigkeit (beim älteren Saft oder lang andauerndem Erwärmen bei 40°). Diese Flüssigkeit hatte die Dichte 1,0335 ($d^{15°}/_{15°}$) (der dazu verwendete Milchsaft hatte die Dichte 1,0320).

4. Versetzt man den Milchsaft mit Alkohol, Formalin, Säuren oder $HgCl_2$, so bildet sich ein weißer, käsiger Niederschlag. Ein gleicher Niederschlag bildet sich auch, wenn man den Michsaft mit etwa der 3—10fachen Menge kalten oder heißen Wassers vermischt (je mehr man Wasser zusetzt, desto rascher bildet sich der Niederschlag). Nach einigem Stehen sammelt sich der größte Teil dieses Niederschlages am Boden des Gefäßes (manchmal auch an der Oberfläche der Flüssigkeit).

5. Um die Menge dieses Niederschlages zu bestimmen, versetzte ich

a) 5,606 g des Milchsaftes ($d^{15°}/_{15°} = 1{,}0352$) mit 600 ccm kalten, destillierten Wassers und filtrierte nach 36 Stunden den entstandenen Niederschlag durch ein über H_2SO_4 getrocknetes Filter. Der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wurde zuerst an der Saugpumpe getrocknet und dann über H_2SO_4 gestellt. Erst nach 6tägigem Verweilen im Exsikkator stellte sich ein konstantes Gewicht des Niederschlages ein. Er wog 0,6030 g, bezw. 10,76 % vom Milchsafte.

b) 5,078 g des Milchsaftes ($d = 1{,}0352$) wurden mit 600 ccm

Wassers versetzt und bis zum Sieden erhitzt, durch ein über H_2SO_4 getrocknetes Filter filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet bis zum konstanten Gewicht (3 Tage lang). Er betrug 0,5471 g, bezw. 10,77 %.

α) Wurde dieser Niederschlag im Wasserdampftrockenschrank erhitzt, so betrug er

nach		11	Stunden	0,5310 g,	bezw.	10,45 %	und
„	weiteren	8	„	0,5192 g,	„	10,22	„
„	„	10	„	0,5149 g,	„	10,14	„
„	„	10	„	0,5231 g,	„	10,30	„
„	„	11	„	0,5438 g,	„	10,71	„
„	„	9	„	0,5449 g,	„	10,73	„
„	„	11	„	0,5489 g,	„	10,81	„
„	„	10	„	0,5516 g,	„	10,82	„
„	„	19	„	0,5580 g,	„	10,97	„
„	„	14	„	0,5580 g,	„	10,97	„.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß hier eine teilweise Oxydation eintrat.

β) Wurde aber dieser Niederschlag weiter im Lufttrockenschranke auf 105°—110° erhitzt, so betrug er nach 11 Stunden 0,5520 g, bezw. 10,87 % und nach weiteren 11 Stunden ebensoviel.

6. Das durch Mikroorganismen etwas trübe Filtrat von 5 a) wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft (in einer Platinschale) und im Wasserdampftrockenschranke $2^1/_2$ Stunden lang weiter erhitzt. Dieser Rückstand war bräunlich, glasig und hatte einen schwachen Geruch — wie etwa gebrannter Zucker. Er betrug 0,3461 g, bezw. 6,17 % (auf den Milchsaft berechnet).

7. Das Filtrat von 5 b) wurde auf dieselbe Weise, wie unter 6. beschrieben, behandelt. Es resultierte nach $2^1/_2$ stündigem Trocknen ein Rückstand von:

0,3113 g,	bezw.	6,13 %,	aber	nach	weiterem	6	stündigem	Erhitzen	
0,2979 g,	„	5,87 „	und	„	„	85	„	„	
0,2897 g,	„	5,71 „	„	„	„	84	„	„	
0,2871 g,	„	5,66 „	„	„	„	20	„	„	
0,2871 g,	„	5,66 „.							

Dieser Rückstand wurde weiter im Lufttrockenschranke auf 105°—110° erhitzt.

Er betrug nach 9 Stunden 0,2860 g, bezw. 5,63 % und
nach weiteren 42 „ 0,2795 g, „ 5,50 „
„ „ 20 „ 0,2727 g, „ 5,37 „
„ „ 70 „ 0,2648 g, „ 5,21 „
„ „ 36 „ 0,2627 g, „ 5,17 „.

8. Der gesamte Trockenrückstand des Milchsaftes berechnet sich also durch Addition von:

a) 10,76 % (5 a) + 6,17 % (6.) = 16,93 %, bezw.
b) 10,77 „ (5 b) + 6,13 „ (7.) = 16,90 „.

9. Den Trockenrückstand des Milchsaftes bestimmte ich auch direkt, indem ich 5,138 g des Saftes ($d = 1{,}0352$) in einer Platinschale auf dem Wasserbade abdampfte (1 Stunde) und ihn dann $2^1/_2$ Stunden lang im Wasserdampftrockenschranke erhitzte. Dieser Rückstand betrug 0,9108 g, bezw. 17,73 %.

10. Ein paralleler Versuch mit 5,108 g desselben Milchsaftes gab 0,9059 g, bezw. 17,73 % Trockenrückstand. Wurde aber dieser Rückstand noch weitere 5 Stunden lang im Wasserdampftrockenschrank erhitzt, so resultierten 0,8597 g, bezw. 16,83 %.

11. 5,180 g des Milchsaftes von der Dichte 1,0330 gaben nach 7stündigem Trocknen im Wasserdampftrockenschranke (vorher wurde er am Wasserbade abgedampft) 0,8599 g, bezw. 16,60 % Trockenrückstand.

12. 5,075 g des Milchsaftes ($d = 1{,}0352$), auf dem Wasserbade abgedampft und 35 Stunden lang im Lufttrockenschranke bei 105°—110° getrocknet, gaben 0,8296 g, bezw. 16,35 % Rückstand.

Die Rückstände unter 9., 10., 11. und 12. waren dunkelbraun gefärbt und hatten einen angenehmen Geruch.

13. 5,094 g des Milchsaftes ($d = 1{,}0352$) wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbade abgedampft und dann in den Wasserdampftrockenschrank gestellt, bis ein konstantes Gewicht eintrat. Dies geschah erst nach 224 Stunden. Der Rückstand betrug 0,8296 g, bezw. 16,29 %.

14. 5,020 g des Milchsaftes ($d = 1{,}0352$) wurden auf ausgeglühten Kieselsand, der sich in einer sehr flachen Porzellanschale befand, gegossen, in einen Exsikkator über H_2SO_4 gestellt und evakuiert. Nach 72 Stunden wurde das Gewicht

der Schale konstant. Es resultierten 0,8590 g, bezw. 17,11 % Trockensubstanz.

15. Dieser Rückstand wurde weiter im Wasserdampftrockenschranke getrocknet, bis nach 224 Stunden Gewichtskonstanz eintrat. Jetzt betrug der Rückstand 0,8146 g, bezw. 16,23 %.

16. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man zu übereinstimmenden Resultaten — betreffs der Bestimmung des Trockenrückstandes — nur dann gelangen kann, wenn man:

a) den Milchsaft (event. nur etwa 5 g) im Vakuum über H_2SO_4 bis zum konstanten Gewicht (etwa 3 Tage lang) trocknet (vergl. 14),

b) im Wasserdampftrockenschranke entweder nur eine bestimmte Zeit (etwa $2^1/_2$ Stunden lang. Vergl. 9. und 10.) oder

c) bis zum konstanten Gewicht (etwa 224 Stunden lang) erhitzt (vergl. 13. und 15.).

17. Erhitzt man den Trockenrückstand über einer Bunsenflamme, so raucht er bedeutend und es entsteht ein harzartiger Geruch, der an verbrannten Kautschuk erinnert. Die ausgestoßenen Gase lassen sich entzünden und verbrennen mit einer leuchtenden, stark rußigen Flamme unter Hinterlassung von schwer verbrennlicher Kohle, die je nach der Dauer und Stärke des Erhitzens schwankende Mengen (1,09 % bis 0,84 %) einer gelblichen Asche hinterläßt. Diese Asche reagierte schwach alkalisch. In ihr wurden nachgewiesen: K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Cl, H_2SO_4, H_3PO_4, SiO_2 und CO_2.

18. Behufs Bestimmung der Asche wurden 10,262 g des Milchsaftes ($d = 1{,}0352$) in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Trockene verdampft, der Rückstand sehr langsam und vorsichtig erhitzt bis zur vollkommenen Verkohlung, die Kohle mehrmals mit heißem Wasser ausgelaugt, filtriert und in der Platinschale verascht. Zu dieser Asche wurde auch das Filtrat hinzugegeben und auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand bis zum konstantem Gewicht (7 Stunden lang) im Lufttrockenschranke auf 110° erhitzt. Er wog 0,1274 g. Die Asche beträgt also 1,24 % (auf den Milchsaft berechnet).

19. Diese Asche wurde mit heißem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Essigsäure ganz schwach angesäuert, mit K_2CrO_4 versetzt und mit $AgNO_3$-Lösung (1 ccm = 0,001 g Cl)

titriert. Aus den verbrauchten Kubikzentimetern (25,0) $AgNO_3$ berechnet sich der Gehalt an Cl zu 0,025 g, bezw. 0,24 %.

20. Der Trockenrückstand unter 9. wurde in der Platinschale verkohlt und mittels eines Bunsenbrenners bis zum konstanten Gewicht geglüht ($2^1/_2$ Stunden lang). Dabei sah man weiße Dämpfe (NaCl und KCl) entweichen. Das Gewicht dieser Asche betrug 0,0430 g, bezw. 0,84 %.

21. Der unter 5a beschriebene Niederschlag wurde samt Filter im Soxhletschen Apparat 24 Stunden lang mit Äther extrahiert. Der am Filter zurückgebliebene Rest wurde verascht und geglüht. Die Asche betrug 0,0099 g, bezw. 0,18 %.

22. Der unter 6. gewonnene Rückstand wurde (wie bei 18. beschrieben) verkohlt und verascht. Es blieben 0,0601 g, bezw. 1,07 % Asche. Also befindet sich in dem durch Wasser

fällbaren Teil des Milchsaftes	0,18 %	Asche
und in dem wäßrigen Teil des Milchsaftes	1,07 „	„
zusammen	1,25 %	Asche.

Dies stimmt mit dem unter 18. gefundenen Werte (1,24 %) überein.

23. Der unter 7. erhaltene Trockenrückstand (des wäßrigen Teiles des Milchsaftes) wurde verkohlt und bis zum konstanten Gewichte geglüht ($1^1/_2$ Stunden lang).

Die Asche betrug 0,0387 g, bezw. 0,76 %.

24. Durch ebensolche Veraschung des Niederschlages unter 5b erhielt ich 0,0040 g, bezw. 0,08 % Asche.

Also würde die NaCl- und KCl-freie Asche des Milchsaftes betragen: 0,76 % + 0,08 % = 0,84 %, was mit dem direkt gefundenen Werte (0,84 %) unter 20. übereinstimmt.

25. Vergleicht man die Mengen der Asche unter 21. (0,18 %) und unter 24. (0,08 %), so sieht man, daß sich in dem durch kochendes Wasser ausgeschiedenen Niederschlage um 0,10 % mehr Asche befindet, als in dem durch kaltes Wasser ausgeschiedenen.

26. In 10,23 g des Milchsaftes wurde der Stickstoff nach der Kjeldahlschen Methode bestimmt.

a) Es wurden 0,0258 g, bezw. 0,25 % Gesamtstickstoff, bezw. 0,25.6,25 = 1,56 % Eiweißstoffe gefunden.

b) In dem wäßrigen Teil von 5,05 g des Milchsaftes wurden 0,0092 g, bezw. 0,18 % Stickstoff gefunden und

c) in dem Koagulum (gewonnen durch Versetzen des Milchsaftes mit heißem Wasser — 400 ccm — und Aufkochen bis zum Sieden) 0,0041 g, bezw. 0,08 % Stickstoff. Also zusammen 0,26 %, was mit dem direkt gefundenem Werte (0,25 %) unter 26 a gut übereinstimmt.

27. Behufs Bestimmung der die Fehlingsche Lösung reduzierenden Substanzen wurden 47,344 g des Milchsaftes mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, Filtrat und Waschwasser auf dem Wasserbade bis auf 70,894 g eingedampft. 11,752 g dieser Flüssigkeit wurden mit Fehlingscher Lösung versetzt, aufgekocht usw. Es wurden 0,1593 g CuO zur Wägung gebracht. Daraus berechnet sich das Kupfer zu 0,1272 g (= 0,1593 . 0,79864). Ist der reduzierende Stoff nur Zucker, dann entspricht der gefundenen Menge Cu 0,0647 g oder 0,82 % Traubenzucker, bezw. 0,0665 g oder 0,85 % Invertzucker.

28. 50,264 g des Milchsaftes ($d = 1{,}0352$)[1]) wurden mit heißem Wasser gefällt, filtriert, das Filtrat samt Waschwasser auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft und wiederholt mit 96 prozent. Alkohol extrahiert (behufs Entfernung der Dextrine), filtriert (durch ein entfettetes und gewogenes Filter), das Filtrat bis zur Trockne eingedampft, in 5 ccm Wasser gelöst, darnach wieder mit 90 prozent. Alkohol extrahiert, filtriert (durch das frühere Filter), der Alkohol abdestilliert, der Rückstand auf dem Wasserbade verdampft und in Wasser gelöst. Diese Flüssigkeit wog 59,194 g. Von ihr wurden 10,220 g in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand $2^1/_2$ Stunden lang im Wasserdampftrockenschranke getrocknet. Er betrug 0,3619 g, bezw. 4,26 % (auf den Milchsaft berechnet).

29. Der in Alkohol unlösliche Rückstand (vergl. 28.) wurde in heißem Wasser gelöst und durch das bei 28. benutzte Filter filtriert, dann auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und im Wasserbade $2^1/_2$ Stunden lang getrocknet.

[1]) Dieser Milchsaft erlitt schon eine geringe Zersetzung, da er 14 Tage lang bei einer Temperatur von 18°—15° stand.

Dieser Rückstand betrug 0,7705 g, bezw. 1,53 %. Er ist glasig und braun gefärbt, nach dem Kochen mit HCl reduziert er Fehlingsche Lösung.

30. Der bei der Filtration der vorerwähnten Flüssigkeit (unter 29.) am Filter gebliebene braune Niederschlag betrug 0,1395 g, bezw. 0,28 %.

Die Addition der Werte unter 28., 29. und 30. ergibt für die in Wasser löslichen Stoffe 6,07 % statt des direkt gefundenen Wertes 6,17 %, bezw. 6,13 % (vergl. 6. und 7.). Dieses Minus von 0,10 % bezw. 0,06 % wurde vielleicht verursacht durch die geringe Zersetzung des verwendeten Milchsaftes (siehe Fußnote S. 391).

II.

1. Der unter I. 28 aus 50,264 g Milchsaft erhaltene Niederschlag wurde im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, im Soxhletschen Apparat (mit angeschliffenem Kolben und Kühler) mit wasserfreiem Äther 36 Stunden lang extrahiert, der Äther verdampft und der Rückstand (im $^1/_2$ l Kolben) im Wasserdampftrockenschranke $2^1/_2$ Stunden lang getrocknet.

Dieser ätherische Auszug betrug 5,024 g, bezw. 10,00 %.

Jetzt wurde dieser Extrakt mit kochendem absolutem Alkohol ausgezogen. Dadurch bekam ich einen unlöslichen Rückstand und eine alkoholische Lösung.

2. Der im Kolben zurückgebliebene unlösliche Rückstand war etwas durchscheinend, kaum bräunlich gefärbt, löslich in Äther, wobei sich geringe Mengen eines flockigen Niederschlages ausschieden. Von dieser ätherischen Lösung wurde der Äther bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und der Rückstand mit 300 ccm siedendem absolutem Alkohol ausgezogen, darauf im Wasserdampftrockenschranke $2^1/_2$ Stunden lang getrocknet. Dieser in Alkohol unlösliche Teil des Koagulums betrug 0,8710 g bezw. 1,73 %.

Diese Substanz war durchsichtig, gelbbräunlich gefärbt, ziemlich weich und sehr zähe; haftete sehr stark an den Wänden des Kolbens: bei der Temperatur des Wasserdampftrockenschrankes war sie dickflüssig; auf frischen Schnittflächen ist sie klebend. Wird dieser Körper über der Bunsenflamme

erwärmt, so schmilzt er, wobei er entzündliche Dämpfe erzeugt, die denselben Geruch haben, wie die Dämpfe, welche entweichen, wenn man denselben Versuch mit reinem Kautschuk anstellt. Zuletzt bleibt viel glänzende Kohle, die beim vollständigen Verbrennen 0,27 % rötlich-graue Asche hinterläßt. Dieser Körper ist in Äther und Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff etwas leichter löslich, wird er aber einige Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so löst er sich weder in Äther noch im CS_2.

Bei der Elementaranalyse gaben (nach Abzug der Asche):

1. 0,10825 g Substanz 0,3432 g CO_2 und 0,1128 g H_2O.
2. 0,13750 g Substanz 0,4368 g CO_2 und 0,14375 g H_2O.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	1.	2.
C	86,71 %	86,83 %
H	11,89 „	11,72 „
O	1,40 „	1,45 „.

3. Um diesen Körper — dessen Zusammensetzung also vermuten ließ, daß hier nur ein unreiner Kohlenwasserstoff vorliegt — in möglichst reinem Zustande zu isolieren, wurde er auf die obige Weise aus einer größeren Menge des Milchsaftes gewonnen, dann in CS_2 gelöst und in absoluten Alkohol gegossen. Dabei bildete sich ein sehr elastischer, weißlicher Klumpen, welchen ich im Benzol löste und wieder mit absolutem Alkohol aus der Lösung ausschied, dann im Vakuum unter Erwärmen und Durchleiten von CO_2 trocknete.

Diese Substanz war aber dennoch nicht aschenfrei, denn 1,6981 g gaben nach dem Veraschen und schwachem Glühen (im Platintiegel) 0,0037 g, bezw. 0,22 % ganz weißer Asche. Wurde diese stark geglüht, so blieben 0,0028 g, bezw. 0,165 % Asche.

Diese Substanz hatte die Dichte 0,9152 ($d^{18°}/_{18°}$).

Bei der Elementaranalyse erhielt ich — nach Abzug der Asche — von 0,13085 g Substanz 0,4220 g CO_2 und 0,1392 g H_2O.

Dies ergibt:

		Berechnet aus der Formel $(C_5H_8)_x$ für Kautschuk:
C	87,96 %	88,16 %
H	11,90 „	11,84 „.

Nach diesen physikalischen und chemischen Eigenschaften wäre dieser Körper identisch mit Kautschuk, der sich in diesem Milchsafte — nach Abzug der Asche (vergl. II. 2) — zu 1,46 % befindet.

4. Von dem unter II. 1 gewonnenen gelben, alkoholischen Auszuge wurde der gesamte Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit 180 ccm absolutem Alkohol übergossen und am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis sich nicht alles gelöst hatte. Dann wurden, um einen 90 prozent. Alkohol zu erhalten, 19,6 ccm H_2O zugegeben, wodurch sofort ein weißer Niederschlag entstand, von dem die Flüssigkeit nach 12 stündigem Stehen durch ein getrocknetes und gewogenes (fettfreies) Filter getrennt wurde und der Niederschlag mit 400 ccm 90 prozent. Alkohol gewaschen. Nach 3 stündigem Trocknen dieses Niederschlages im Wasserdampftrockenschranke wog er 1,5812 g. Er schmilzt bei 170°—176°. Also beträgt der in absolutem Alkohol lösliche, aber in 90 prozent. Alkohol unlösliche Teil 3,15 % vom Milchsafte.

5. Von der Flüssigkeit, die vom Niederschlage (unter II. 4) getrennt wurde, wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in 400 ccm 94 prozent. Alkohol gelöst (am Rückflußkühler) und 70 ccm H_2O zugegossen, um den Alkoholgehalt auf 80 % zu bringen. Dadurch wurde die Flüssigkeit ganz trübe, aber erst nach 24 Stunden fing der Niederschlag an, sich in Form kleiner, weißer Kügelchen an den Wänden des Gefäßes zu sammeln, so daß nach 7 tägigem Stehen die Flüssigkeit ganz klar wurde. Nach der Filtration — durch ein getrocknetes, entfettetes und gewogenes Filter — und Waschen mit 300 ccm 80 prozent. Alkohols wurde der Niederschlag 3 Stunden lang im Wasserdampftrockenschrank getrocknet. Nachher wog er 1,2600 g und schmolz bei 166° bis 170°.

Also beträgt der in 90 prozent. Alkohol lösliche, aber in 80 prozent. unlösliche Teil 2,50 % vom Milchsafte.

6. Das bei II. 5 gewonnene Filtrat wurde durch Zusatz von Wasser auf 70 prozent. Alkoholgehalt gebracht. Dabei trübte sich die Flüssigkeit gleichmäßig, aber erst nach 14 Tagen wurde sie klar und an den Wänden des Kolbens haftete ein weißer Beschlag. Dieser wog nach dem Auswaschen mit

150 ccm 70prozent. Alkohols und nach 3stündigem Trocknen im Wasserdampftrockenschranke 0,5191 g. Er schmilzt bei 153°—155°.

Also beträgt der in 80prozent. Alkohol lösliche, aber in 70prozent. Alkohol unlösliche Teil 1,03 % vom Milchsafte.

7. Die vom Niederschlage (II. 6) getrennte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen (auf dem Wasserbade). Am Ende der Destillation schäumte die Flüssigkeit und es schieden sich an deren Oberfläche gelbe durchsichtige Tropfen ab. Jetzt wurde die Flüssigkeit in eine Glasschale gegossen, auf dem Wasserbade abgedampft (bis zur Dickflüssigkeit) und im Wasserdampftrockenschranke bis zum konstanten Gewichte (22 Stunden lang) getrocknet. Es resultierte ein größtenteils durchsichtiger, bräunlich-gelber Körper, der etwas weicher war als Wachs. Er schmolz bei 40°—45°. Dieser Körper betrug 0,8401 g bezw. 1,67 %.

8. Aus der ätherischen Lösung dieses Körpers schieden sich geringe Mengen eines weißen, flockigen Niederschlages aus, der auf einem getrockneten, fettfreien, gewogenen Filter gesammelt und mit Äther gewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Wasserdampftrockenschranke betrug sein Gewicht 0,0461 g bezw. 0,09 % vom Milchsafte.

9. Addiert man die unter II. 2 (1,73 %), 4. (3,15 %), 5. (2,50 %), 6. (1,03 %) und 7. (1,67 %) für die einzelnen Teile des zerlegten ätherischen Auszuges gefundenen Werte, so beträgt deren Summe 10,08 % gegen 10,00 % die direkt gefunden wurden (vergl. II. 1).

10. Um zu erfahren, ob dem Milchsafte durch heiße Wasserdämpfe irgendwelche Substanz entzogen werden kann, vermischte ich 30,063 g desselben mit 400 ccm Wasser und unterwarf diese Flüssigkeit der Destillation, und zwar zuerst in einem dem Schimmelschen Patent-Destillierapparat nachgebildeten Apparat (aus entsprechenden Glasgefäßen und Kautschukstopfen zusammengestellt), nachher wurde aber wie gewöhnlich destilliert, wobei $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert wurden. Das trübe, angenehm riechende Destillat wurde mit Benzin (Siedep. 30°) ausgeschüttelt, das Benzin bei gewöhn-

licher Temperatur verdunsten gelassen und der Rückstand im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet (8 Tage lang). Dieser Rückstand betrug 0,0102 g, bezw. 0,03 % (auf den Milchsaft berechnet).

Diese Substanz war von butterartiger Konsistenz, durchscheinend, von gelblicher Farbe und scharfem, aber nicht unangenehmem Geruch. In ihr bemerkte ich etliche nadelförmige, durchsichtige Kristalle, die ich mittels Alkohol isolierte. Diese Kristalle schmelzen bei ca. 150°, obwohl sie schon bei 120° zu erweichen anfangen (die Schmelze ist dunkelbraun), den erwähnten scharfen Geruch besitzen, wogegen die nach der Verdunstung des Alkohols zurückgebliebene gelbe, durchsichtige, weiche Substanz intensiv und sehr angenehm riecht.

Wegen des zu geringen Materials konnten keine weiteren Versuche angestellt werden.

III.

Aus den unter II. angeführten Versuchen ersieht man, daß die aus dem in Wasser unlöslichen Teile des Milchsaftes mittels Äther extrahierte Substanz keine einheitliche ist, sondern aus mehreren verschiedenen Körpern zusammengesetzt sein wird.

Um diese einzelnen Bestandteile möglichst zu isolieren und zu untersuchen, arbeitete ich folgendermaßen:

Die Hauptmenge des Milchsaftes wurde mit viel kaltem, destilliertem Wasser vermischt und etwa 24 Stunden lang stehen gelassen. Der gebildete weiße Niederschlag wurde mehrmals gewaschen und dann aus ihm das meiste Wasser ausgepreßt. Der Preßkuchen wurde im Wasserdampftrockenschranke einige Tage lang bei 50° getrocknet. Dabei wurde er an der Oberfläche etwas durchscheinend, ziemlich hart und sehr zähe. Jetzt wurde er in kleine Stücke zerschnitten, die dann mit Äther mehrmals ausgezogen wurden (bei 14°), wobei die ätherische Flüssigkeit erst dann abgehebert wurde, als sie vollkommen klar geworden war. Von diesem gelben ätherischen Extrakt wurde der Äther mittels Destillation (auf dem Wasserbade) entfernt. Im Destillationskolben blieb eine schwach gelb-

bräunlich gefärbte, undurchsichtige, sehr zähe Masse von angenehmem Geruch.

1. Dieser Destillationsrückstand wurde so lange mit siedendem, absolutem Alkohol extrahiert (auf dem Wasserbade am Rückflußkühler), bis in den Alkohol nach mehrstündigem Kochen nichts mehr überging. Im Extraktionskolben blieb nur der Kautschuk zurück (vergl. II, 2).

2. Aus der intensiv gelb gefärbten alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten (13°) eine bedeutende Menge eines weißen, voluminösen Niederschlages ab. Nach eintägigem Stehen wurde die gelbe Flüssigkeit abfiltriert. Von dem dabei gesammelten Niederschlage wurde der meiste Alkohol durch Pressen entfernt, der schneeweiße Preßkuchen zerbröckelt, an der Luft getrocknet, pulverisiert und im etwa 5fachen Gewichte absoluten Alkohols gekocht, einen Tag lang bei 13° stehen gelassen, die Flüssigkeit abfiltriert, der Niederschlag gepreßt und im Wasserdampftrockenschrank bei 80° getrocknet.

3. Von den alkoholischen Flüssigkeiten, die vom Niederschlage unter III. 2 getrennt wurden, wurde etwa die Hälfte des Alkohols abdestilliert. Nach einiger Abkühlung scheiden sich aus der intensiv gelben Flüssigkeit durchsichtige Tropfen aus, die sich an den Wänden des Kolbens festsetzen. Nach weiterer Abkühlung und längerem Stehen (8 Tage lang) wird ein weißer, kompakter Niederschlag ausgeschieden. Von diesem Niederschlage wurde die Flüssigkeit abfiltriert, der Niederschlag mit 95prozent. Alkohol gewaschen und durch Pressen größtenteils von dem eingeschlossenen Alkohol befreit.

4. Von dem gewonnenen alkoholischen Filtrate (unter III. 3) wurde — nach längerem Stehen und nachheriger Filtration — der Alkohol abdestilliert (auf dem Wasserbade), der sehr dickflüssige, gelbbräunliche Destillationsrückstand mehrmals (bis der letzte Auszug nicht mehr gelb war) mit 95prozent. Alkohol gekocht und jedesmal, bevor die Flüssigkeit abgegossen wurde, 12 Stunden lang bei 13° stehen gelassen.

5. Der im 95prozent. Alkohol unlöslich gebliebene Extraktionsrückstand wurde mit so viel 95prozent. Alkohol übergossen, als nötig war, daß er sich beim Kochen (auf dem Wasserbade unter Benutzung eines Rückflußkühlers) darin gerade löste.

Diese Lösung wurde dann einige Tage lang bei 13° stehen gelassen. Die ausgeschiedene dickflüssige Substanz wurde in Äther gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand im Wasserdampftrockenschrank etwa 10 Stunden lang erhitzt. Er betrug etwa 0,6 % vom Milchsafte.

Dieser Körper war klar, schwach bräunlichgelb gefärbt, etwas grün fluoreszierend, weich und von angenehmem Geruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei 40°—45°. Bei dieser Temperatur wird er durchsichtig und voll Blasen, bildet aber noch keinen regelmäßigen Meniscus.

Die Elementaranalyse dieser Substanz gab folgende Resultate.

1. 0,1547 g Substanz gaben 0,4601 g CO_2 und 0,1570 g H_2O.
2. 0,1605 g Substanz gaben 0,4772 g CO_2 und 0,1628 g H_2O.

Hieraus folgt für die Zusammensetzung dieses Körpers:

	1.	2.
C	81,11	81,09 %
H	11,35	11,35 „
O	7,54	7,56 „.

Dieser Zusammensetzung würde am besten entsprechen die Formel $C_{28}H_{46}O_2$ (Mol.-Gew. 411,24), aus der man berechnet:

C	81,09 %
H	11,19 „
O	7,72 „.

6. Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde nach der Siedemethode ausgeführt.

0,2344 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 12,125 g Äther (mit der Siedekonstante 22,1) um 0,097°. Die Rechnung ergibt dann ein Molekulargewicht von 440,5.

7. Diese Substanz ist (wenigstens ihr größter Teil) ein Ester der Buttersäure, denn sie wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift, und man erhält Kaliumbutyrat (identifiziert durch den Geruch der freien Säure und ihres Äthylesters) und eine in Wasser unlösliche Hydroxylverbindung, die vielleicht ein Phenol ist, da sie mit dem Liebermannschen Reagens (konzentrierte H_2SO_4 + 5 % KNO_2) gefärbte Produkte gibt (wird zuerst braun, dann karminrot, violett und zuletzt gelbbräunlich gefärbt); beim Erhitzen mit H_2SO_4 und Glycerin oder Oxalsäure entstehen rotbraun ge-

färbte Produkte; beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entsteht eine gelbbraun gefärbte Nitroverbindung, die sich in Alkalien leicht löst.

Die Elementaranalyse dieses Hydroxylderivates, welches aus der Verseifungsflüssigkeit mittels viel Wasser gefällt wurde, gab folgende Resultate:

1. 0,1020 g Substanz gaben 0,3130 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.
2. 0,1047 g Substanz gaben 0,3217 g CO_2 und 0,1111 g H_2O.
3. 0,1056 g Substanz gaben 0,3240 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.
4. 0,1061 g Substanz gaben 0,3252 g CO_2 und 0,1120 g H_2O.

Hieraus folgt für die prozentuelle Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet für $C_{24}H_{46}O$:
C . .	83,69	83,75	83,64	83,59	83,62 %
H . .	11,84	11,86	11,85	11,80	11,71 „
O . .	4,47	4,39	4,51	4,61	4,67 „.

8. Die Esterzahl für den oben erwähnten Ester (III. 5) wurde zu 108,48 gefunden, woraus sich für diese Substanz — als Ester betrachtet — ein Molekulargewicht von 513,8[1]) berechnen würde. Diese Zahl ist aber um 102,56 größer, als es der gefundenen Formel $C_{28}H_{46}O_2$ (Mol.-Gew. 411,24) zukommt. Diese Differenz findet vielleicht ihre Erklärung darin, daß die betreffende Substanz kein reiner Buttersäureester ist sondern entweder ein Gemenge, worin Ester höherer Säuren vorkommen, oder daß den eigentlichen Buttersäureester ein Oxydationsprodukt desselben oder ein unverseifbarer Körper begleitet (Kohlenwasserstoff?).

9. Der Schmelzpunkt der durch die Verseifung gewonnenen Hydroxylverbindung liegt bei 108°—110°. Diese Substanz ist fest und spröde, undurchsichtig, bleibt aber nach dem Schmelzen durchsichtig. Ihre Farbe ist kaum bräunlich; beim Erwärmen verbreitet sie den schon mehrmals erwähnten angenehmen Geruch, der hier besonders intensiv hervortritt, aber nicht lange andauert.

10. Behufs Benzoylierung wurde diese Hydroxylverbindung in etwas Benzol gelöst und mit dem doppelten Gewichte (bezogen auf die zu benzoylierende Substanz) Benzoylchlorid (pur. Merck) versetzt, auf dem Wasserbade 2 Stunden

[1]) $\frac{55,74}{0,10848} = 513,8$; 55,74 = Molekulargewicht des KOH.

lang erwärmt, dann mit Wasser gekocht, mit heißer, verdünnter Sodalösung versetzt und mit heißem Wasser gewaschen. Dieses benzoylierte Produkt wurde in einer Äther-Alkoholmischung gelöst, filtriert, vom Filtrate — durch Erwärmen auf dem Wasserbade — der meiste Äther entfernt und dann erkalten gelassen. Dabei schied sich zuerst aus der Flüssigkeit eine amorphe, bräunliche, undurchsichtige, feste Masse — Fraktion „A" — ab, von der die überstehende, gelbliche Flüssigkeit abgegossen wurde. Aus dieser Flüssigkeit schied sich nach einigen Tagen eine weiße, körnige Substanz — Fraktion „B" ab. Die noch restierende gelbe, alkoholische Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand im Wasserdampftrockenschranke getrocknet, gab die Fraktion „C".

a) Die Fraktion „A" erweicht schon bei 90°, schmilzt aber erst bei 135°—136°, wobei sie aber noch nicht vollkommen klar wird; bei etwa 160° wird die geschmolzene Masse stark trübe, bei 180°—181° wird sie wieder klar und hat jetzt eine gelbbraune Farbe.

Die Elementaranalyse dieser Substanz gab folgende Resultate.

1. 0,10685 g Substanz gaben 0,3228 g CO_2 und 0,0999 g H_2O.
2. 0,10000 g Substanz gaben 0,3024 g CO_2 und 0,0937 g H_2O.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	1.	2.
C	82,42	82,47 %
H	10,46	10,48 „
O	7,12	7,05 „.

Dieser Zusammensetzung würde am besten entsprechen die Formel $C_{31}H_{46}O_2$, aus der man berechnet:

C	82,60 %
H	10,29 „
O	7,11 „.

Demnach hätte das entsprechende Hydroxylderivat die Formel $C_{24}H_{41}.OH$, welche aber zwei H-Atome mehr besitzt, als die unter III. 7 gefundene Formel: $C_{24}H_{39}.OH$.

b) Die Fraktion „B" erweicht etwa bei 165°, bei 180° bis 182° schmilzt sie, wird aber erst bei 188° vollkommen klar, wobei sie sich gelb färbt.

Die Elementaranalyse dieser Substanz lieferte folgende Resultate:

1. 0,10115 g Substanz gaben 0,3087 g CO_2 und 0,0943 g H_2O.
2. 0,11040 g Substanz gaben 0,3372 g CO_2 und 0,1032 g H_2O.

Daraus ergibt sich diese Zusammensetzung:

	1.	2.
C	83,23	83,30 %
H	10,43	10,46 „
O	6,34	6,24 „.

Dieser Zusammensetzung könnte die Formel $C_{34}H_{56}O_2$ entsprechen, aus der sich berechnet:

C	83,20 %
H	10,28 „
O	6,52 „.

Das zugehörige Hydroxylderivat hätte dann die Formel $C_{28}H_{47}.OH$, die jedoch mit keiner der vorigen identisch ist.

c) Die Mutterlauge — Fraktion „C“ — wurde auf dem Wasserbade verdampft und im Wasserdampftrockenschranke getrocknet. Es resultierte ein durchsichtiger, gelber, spröder Körper, der bei 65° erweicht und bei 68° schmilzt.

Bei der Elementaranalyse gaben:

0,08545 g Substanz 0,2532 g CO_2 und 0,0816 g H_2O, woraus man folgende Zusammensetzung findet:

C	80,81 %
H	10,68 „
O	8,51 „.

(Wegen der geringen Quantität der einzelnen Fraktionen unterließ ich hier, wie fast überall, die weitere Fraktionierung, bezw. Reinigung derselben.) Aus den bisherigen Versuchen geht demnach hervor, das der ursprüngliche Körper (unter III. 5) noch unreiner Buttersäureester ist, dem wahrscheinlich die rationelle Formel $C_{24}H_{39}.C_4H_7O_2$ zukommt.

11. Erhitzt man diesen Ester einige Tage lang im Wasserdampftrockenschranke, so wird er fast geruchlos, hart und spröde, und es bildet sich an seiner Oberfläche ein zarter, wolkiger Überzug. Der so veränderte Ester schmilzt jetzt bei 60°—62°.

Bei der Elementaranalyse gaben jetzt:

1. 0,10075 g Substanz 0,0983 g H_2O und 0,2905 g CO_2.
2. 0,10395 g Substanz 0,1017 g H_2O und 0,2992 g CO_2.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	(Früher unter III. 5:)
C	78,64	78,50	81,10 %
H	10,91	10,92	11,35 „
O	10,45	10,58	7,55 „.

Dieser Ester wurde also dabei entweder vom Luftsauerstoffe oxydiert, oder es verflüchtigte sich aus ihm eine an C und H reichere Verbindung (vielleicht ein Kohlenwasserstoff).

12. Von der bei III. 5 erhaltenen gelben, alkoholischen Flüssigkeit wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, der dickflüssige gelbe Rückstand in Äther gelöst, dieser auf dem Wasserbade abgedunstet, der Rückstand zuerst im Wasserdampftrockenschranke getrocknet (14 Stunden lang), dann im Vakuum (260 mm) mittels Wasserbades erwärmt (3 Stunden lang). Es resultierten ca. 0,12 % einer spröden, durchsichtigen, harzartigen, gelblichen Masse, von schwachem, spezifischem Geruch. Diese Substanz schmilzt bei 55°—60°. Durch konzentrierte H_2SO_4 färbt sie sich zuerst gelb, dann orangerot und zuletzt braun, wobei man den Buttersäuregeruch wahrnimmt. Durch das Liebermannsche Reagens wird sie im ersten Moment gelb, nachher karminrot (durch etwa zehn Minuten), dann blau, grün, gelb und zuletzt farblos.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,1028 g Substanz 0,3063 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.
2. 0,1005 g Substanz 0,3000 g CO_2 und 0,1029 g H_2O.
3. 0,10055 g Substanz 0,3000 g CO_2 und 0,1030 g H_2O.

Hieraus findet man folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
C	81,26	81,41	81,37 %
H	11,44	11,45	11,46 „
O	7,30	7,14	7,17 „.

Dieser Zusammensetzung könnte entsprechen die Formel $C_{29}H_{48}O_2$ (Mol.-Gew. 425,15) oder $C_{30}H_{50}O_2$ (Mol.-Gew. 439,06). Aus diesen berechnet man:

C	81,24	bezw.	81,38 %
H	11,29	„	11,39 „
O	7,47	„	7,23 „.

13. Das Molekulargewicht dieser Substanz wurde nach der Siedemethode bestimmt.

0,4658 g bezw. 0,6727 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 12,681 g bezw. 11,844 g Äther (mit der Siedekonstante 21,8) um 0,166° bezw. 0,232°. Die Rechnung ergibt dann ein Molekulargewicht von 482,4 bezw. 538,3.

14. Wird diese Substanz mit alkoholischem KOH gekocht, so wird sie verseift. Es entsteht Kaliumbutyrat (identifiziert durch den Geruch der freien Säure und ihres Äthylesters) und eine im Wasser unlösliche Hydroxylverbindung.

Die Esterzahl wurde mit 114,7 gefunden, woraus sich das Molekulargewicht des entsprechenden Esters zu 485,9 $\left(=\frac{55,74}{0,1147}\right)$ berechnen würde.

15. Es wurden 1,1176 g Substanz verseift, das entstandene Hydroxylderivat mittels sehr verdünnter, heißer Salzsäure gefällt, die Flüssigkeit durch ein gehärtetes Filter filtriert (wobei das Filtrat dennoch etwas trübe war), der weiße Niederschlag am Filter gewaschen und im Wasserdampftrockenschrank getrocknet (3 Stunden lang). Er wog nachher 0,9345 g und nach weiterem 14 stündigen Trocknen 0,9314 g. Mithin beträgt der Verlust nach der Verseifung 0,1831 g, bezw. 0,1862 g.

Mittels der Proportion: $0,1831 : 1,1176 = 69,52^{1}) : x$, bezw.
$0,1862 : 1,1176 = 69,52 : y$

berechnet man das Molekulargewicht des entsprechenden Buttersäureesters zu 424,3 bezw. 416,8. — Dies würde für die Annahme der Formel $C_{29}H_{48}O_2$ (Mol.-Gew. 425,15) für die Substanz unter III. 12 sprechen.

16. Das obige Hydroxylderivat (III. 15) erweicht bei 128° und schmilzt bei 150° – 151°. Durch das Liebermannsche Reagens wird es zuerst gelb, dann sofort karminrot (und bleibt so etwa durch 15 Minuten), wobei man eine starke Gasentwicklung bemerkt; später ändert sich die Farbe in Grün und zuletzt in Gelb. Aus Äther kristallisiert es nur teilweise, und zwar in langen, feinen, glänzenden Nädelchen, die an den Wänden des Gefäßes fest haften. Der größere, nicht kristallisierende Teil ist harzartig und durchsichtig. Hier hat man es also sehr wahrscheinlich mit einem Gemenge zu tun.

---

[1]) $69,52 = C_4H_8O$; $\underset{|}{R}.C_4H_7O_2 - \underset{|}{R}.OH = C_4H_8O$.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,1039 g Substanz 0,3148 g CO_2 und 0,1093 g H_2O.
2. 0,1007 g Substanz 0,3054 g CO_2 und 0,1064 g H_2O.
3. 0,1043 g Substanz 0,3166 g CO_2 und 0,1105 g H_2O.

Hieraus folgt diese prozentuelle Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
C	82,63	82,67	82,79 %
H	11,77	11,81	11,85 „
O	5,60	5,52	5,36 „.

Dieser Zusammensetzung könnten entsprechen diese zwei einfachsten Formeln: $C_{19}H_{32}O$ und $C_{20}H_{34}O$, aus denen sich berechnet:

C	82,54 bezw.	82,69 %
H	11,67 „	11,80 „
O	5,79 „	5,51 „.

Aus den unter III. 12 gefundenen Formeln $C_{29}H_{48}O_2$ bezw. $C_{30}H_{50}O_2$ müßte man aber für das entsprechende Hydroxylderivat die Formeln $C_{25}H_{42}O$ bezw. $C_{26}H_{44}O$ ableiten und nicht die hier gefundenen $C_{19}H_{32}O$ bezw. $C_{20}H_{34}O$. Wie dies zu erklären ist, sollen nachträgliche Untersuchungen — mit größerem Materialaufwande — zeigen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß auch hier ein Gemenge vorliegt, wenn nicht etwa die verdünnte Salzsäure irgendwie auf das in Rede stehende Hydroxylderivat reagiert hat.

17. Die gelbe alkoholische Flüssigkeit, welche ich bei der Extraktion des Destillationsrückstandes unter III. 4 gewann, wurde einige Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann von dem, an den Wänden des Kolbens sich festgesetzten weißen Niederschlage abgegossen und aus ihr der Alkohol mittels Destillation auf dem Wasserbade entfernt. Der etwas trübe, bräunliche, zähefliissige Destillationsrückstand wurde in Äther gelöst, die Lösung von dem geringen (ca. 0,02 %), weißen, flockigen Niederschlage abfiltriert.

18. Dieser Niederschlag (vergl. auch II. 8) schmilzt bei ca. 300°, wobei er sich zersetzt; bei weiterem Erhitzen verbreitet er zuerst einen eigentümlichen, etwas scharfen Geruch, dann einen ähnlichen Geruch wie angebrannter Kautschuk, zuletzt verbrennt er mit leuchtender Flamme unter Hinterlassung von Spuren Asche. Diese Substanz ist unlöslich in Äther, absolutem Alkohol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid,

Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und ihrem Anhydrid, Amylalkohol, Terpentinöl, Benzin, Benzol, Xylol, sowie in Toluol, löst sich aber in heißem Phenol, heißem Nitrobenzol und heißem Anilin, aus dem sie sich jedoch beim Erkalten wieder ausscheidet. Mit konzentrierter H_2SO_4 wird diese Substanz sofort orangerot, dann braun und zuletzt violett (diese Farbe behält sie noch 8 Tage lang). Mit konzentrierter HNO_3 wird sie zuerst blau, dann rotviolett, blauviolett und zuletzt gelb. — Wegen des sehr geringen Materials konnte diese Substanz nicht weiter untersucht werden. Vielleicht ist sie nur ein Gemisch von Albuminstoffen und unlöslich gewordenem Kautschuk.

19. Das bei III. 18 gewonnene ätherische Filtrat wurde auf dem Wasserbade vom Äther befreit, der Rückstand 10 Stunden lang im Wasserdampftrockenschrank erhitzt. Er beträgt ca. 1,3 % vom Milchsafte. — Diese Substanz ist ziemlich weich, klar, von brauner Farbe mit grüner Fluorescenz, und hat einen ziemlich intensiven, angenehmen Geruch. Erhitzt man diesen Körper an der Luft, so entzündet er sich und verbrennt mit leuchtender Flamme unter Hinterlassung von 0,36 % Asche.

Bei der Elementaranalyse gaben — nach Abzug der Asche —:

1. 0,1170 g Substanz 0,3436 g CO_2 und 0,1181 g H_2O.
2. 0,1178 g Substanz 0,3460 g CO_2 und 0,1194 g H_2O.

Hieraus findet man folgende prozentuelle Zusammensetzung:

	1.	2.
C	80,09	80,11 %
H	11,29	11,34 „
O	8,62	8,55 „.

Dieser Zusammensetzung entspräche am besten die Formel $C_{24}H_{40}O_2$ (Mol.-Gew. 357,6), aus der sich berechnet:

C	79,93 %
H	11,19 „
O	8,88 „.

20. Nach viermonatlichem Stehen der obigen Substanz (III. 19) — unter Zutritt der Luft — bildet sich an ihrer Oberfläche eine glasige Kruste (ein Oxydationsprodukt ?).

Bei der Elementaranalyse gaben jetzt — nach Abzug der Asche —:

1. 0,1055 g Substanz 0,3091 g CO_2 und 0,1073 g H_2O.
2. 0,1265 g Substanz 0,3705 g CO_2 und 0,1286 g H_2O.

Hieraus folgt die Zusammensetzung:

	1.	2.
C	79,85	79,88 %
H	11,37	11,37 „
O	8,78	8,75 „.

Dieser Zusammensetzung entspricht auch die Formel: $C_{24}H_{40}O_2$.

21. Wird diese Sustanz mit alkoholischem KOH verseift, so entsteht Kaliumbutyrat nebst einem in Wasser unlöslichen Hydroxylderivat.

Die Esterzahl wurde zu 123,86 gefunden, woraus sich für den Ester (der Buttersäure) ein Molekulargewicht von 450 $\left(=\frac{55,74}{0,12386}\right)$ berechnet, und nicht 357,6, wie es die Formel $C_{24}H_{40}O_2$ verlangt.

22. Diese Substanz (III. 20) wurde in 89 prozent. Alkohol gelöst, die Lösung von dem geringen Niederschlage abfiltriert, vom Filtrate der meiste Alkohol abgedampft (auf dem Wasserbade), der Rückstand im Vakuum (300 mm) unter Erhitzen auf dem Wasserbade getrocknet. Auf diese Weise erhielt ich eine braune, feste Masse, die bei der Elementaranalyse folgende Resultate gab:

1. 0,1030 g Substanz gaben 0,2969 g CO_2 und 0,1084 g H_2O.
2. 0,1049 g Substanz gaben 0,3020 g CO_2 und 0,1048 g H_2O.

Hieraus ergibt sich folgende prozentuelle Zusammensetzung:

	1.	2.
C	78,58	78,61 %
H	11,22	11,18 „
O	10,20	10,21 „.

Dieser Zusammensetzung könnte entsprechen die Formel $C_{20}H_{34}O_2$ (Mol.-Gew. 303,96), — welcher ich den Vorzug gebe —, aber auch $C_{30}H_{50}O_3$ (Mol.-Gew. 454,94). Aus diesen Formeln berechnet sich nämlich:

C	78,37 bezw.	78,54 %
H	11,19 „	10,99 „
O	10,44 „	10,47 „.

23. Verseift man diese Substanz (unter III. 22), so ergibt sich eine Esterzahl von 127,71, woraus man das Molekulargewicht des entsprechenden Esters (der Buttersäure) zu 436,4 $\left(\frac{55,74}{0,12771}\right)$ berechnet.

Es ändert sich also die Substanz unter III. 20 bezw. III. 21, wenn man sie im Vakuum erhitzt (auf dem Wasserbade).

24. Das aus der Verseifungsflüssigkeit (der Substanz III. 23) mittels Wasser gefällte Hydroxylderivat wurde im Wasserdampftrockenschranke und über H_2SO_4 getrocknet. Es beginnt bei 88° zu erweichen und wird bei 104°—105° durchsichtig (aber voll Bläschen).

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,1041 g Substanz 0,3110 g CO_2 und 0,1091 g H_2O.
2. 0,1003 g Substanz 0,2990 g CO_2 und 0,1052 g H_2O.

Hieraus folgt die Zusammensetzung:

	1.	2.
C	81,44	81,30 %
H	11,72	11,73 „
O	6,84	6,97 „.

Dieser Zusammensetzung würde am besten entsprechen die Formel $C_{16}H_{28}O$, die sich aus der für den Buttersäureester angenommenen Formel $C_{20}H_{34}O_2$ (unter III. 22) ergibt, und nicht die Formel $C_{26}H_{44}O_2$, die man aus der Formel $C_{30}H_{50}O_3$ (unter III. 22) ableiten würde. Denn es berechnet sich

	für $C_{16}H_{28}O$	bezw.	$C_{26}H_{44}O_2$:
C	81,28	„	80,34 %
H	11,94	„	11,42 „
O	6,78	„	8,24 „.

25. Wird aber diese Hydroxylverbindung nachträglich im Vakuum mittels Wasserbades erhitzt, so gaben bei der Elementaranalyse:

1. 0,1024 g Substanz 0,3095 g CO_2 und 0,1074 g H_2O.
2. 0,1016 g Substanz 0,3072 g CO_2 und 0,1065 g H_2O.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung:

	1.	2.
C	82,43	82,46 %
H	11,73	11,73 „
O	5,84	5,81 „.

Dieser Zusammensetzung könnte entsprechen die Formel $C_{18}H_{30}O$ oder $C_{19}H_{32}O$, aus denen man berechnet:

C	82,37	bezw.	82,57 %
H	11,53	„	11,68 „
O	6,10	„	5,75 „.

Beim Erwärmen im Vakuum wird also diese Hydroxylverbindung verändert.

26. Die letztgenannte Hydroxylverbindung wurde in Benzol gelöst, benzoyliert und das ausgewaschene und getrocknete Reaktionsprodukt in 95 prozent. Alkohol gelöst.

a) Aus dieser Lösung scheidet sich nach einiger Zeit eine amorphe, bräunliche Substanz — Fraktion „A“ — ab, die ich im Wasserdampftrockenschranke trocknete. Sie beginnt bei 70° zu erweichen und wird bei 87°—88° durchsichtig.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,1076 g Substanz 0,3200 g CO_2 und 0,1011 g H_2O.
2. 0,1052 g Substanz 0,3130 g CO_2 und 0,0987 g H_2O.

Hieraus findet man folgende prozentuelle Zusammensetzung:

	1.	2.
C	81,07	81,14 %
H	10,52	10,49 „
O	8,41	8,37 „.

Dieser Zusammensetzung könnte die Formel $C_{35}H_{58}O_2$ und $C_{36}H_{60}O_2$ entsprechen. Aus diesen berechnet sich:

C	81,02	bezw.	81,19 %
H	10,34	„	10,49 „
O	8,64	„	8,32 „.

Von diesen Formeln leitet man aber für das entsprechende Hydroxylderivat die Formeln $C_{18}H_{34}O$, bezw. $C_{19}H_{36}O$ ab, die jedoch mit den unter III. 25 gefundenen $C_{18}H_{30}O$, bezw. $C_{19}H_{32}O$ nicht identisch sind, da diese letzteren 4 Wasserstoffatome weniger besitzen als jene.

b) Die sich aus der von der Fraktion „A“ abgegossenen Flüssigkeit nach einigem Stehen ausscheidende amorphe, weißliche Substanz — Fraktion „B“ — wurde im Wasserdampftrockenschrank getrocknet. Sie beginnt bei 105° zu erweichen und wird bei 163°—164° durchsichtig.

Bei der Elementaranalyse gaben:

0,1016 g Substanz 0,3095 g CO_2 und 0,0942 g H_2O, woraus sich diese prozentuelle Zusammensetzung ergibt:

C	83,04 %
H	10,37 „
O	6,59 „.

Dieser Zusammenseszung könnten entsprechen diese zwei Formeln: $C_{33}H_{48}O_2$ und $C_{34}H_{50}O_2$[1]), aus denen sich berechnet:

C	83,13	83,20 %
H	10,15	10,27 „
O	6,72	6,53 „ .

Die entsprechende Hydroxylverbindung müsste dann die Formel $C_{26}H_{44}O$ bezw. $C_{27}H_{46}O$ haben. Diese sind aber auch mit keiner der oben gefundenen oder abgeleiteten Formeln identisch.

c) Die von der Fraktion „B" abgegossene gelbe Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand im Wasserdampftrockenschrank getrocknet. Es resultierte eine amorphe, durchsichtige, gelbe, spröde Substanz — Fraktion „C". Sie beginnt bei 77° zu erweichen und wird bei 82°—83° durchsichtig.

Bei der Elementaranalyse gaben:

0,1072 g dieser Substanz 0,3174 g CO_2 und 0,0991 g H_2O, woraus man diese prozentuelle Zusammensetzung findet:

		Berechnet aus $C_{24}H_{36}O_2$ (?):
C	80,75	80,84 %
H	10,34	10,18 „
O	8,91	8,98 „ .

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß der unter III. 19 isolierte Bestandteil des Milchsaftes noch kein reines chemisches Individuum ist. Es scheint mir aber wahrscheinlich, daß man es hier hauptsächlich mit einem Buttersäureester von der rationellen Formel $C_{19}H_{31}.C_4H_7O_2$ oder $C_{30}H_{33}.C_4H_7O_2$ zu tun hat.

27. Ein Teil dieser Substanz (unter III. 19) wurde bis zum konstanten Gewichte im Lufttrockenschranke bei 110° bis 115° erhitzt (ca. 230 Stunden lang), wobei sie sich dunkelrotbraun färbt, spröde und geruchlos wird, aber vollkommen durchsichtig bleibt. An den äußeren Fugen des Trockenschrankes bemerkt man graue, kristallinische, angenehm riechende leichte Flocken. Bei diesem Erhitzen verliert dieser Körper 8,2 % an Gewicht. Wird diese Substanz an der Luft entzündet, so verbrennt sie mit leuchtender, rußiger Flamme und hinterläßt 0,45 % Asche.

[1]) Vergl. III, 31 b.

Bei der Elementaranalyse gaben — nach Abzug der Asche:

1. 0,1229 g Substanz 0,3636 g CO_2 und 0,1208 g H_2O.
2. 0,1315 g Substanz 0,3896 g CO_2 und 0,1294 g H_2O.

Hieraus findet man folgende prozentuelle Zusammensetzung:

	1.	2.	Berechnet aus $C_{28}H_{40}O_2$ (?):	Berechnet aus $C_{28}H_{42}O_2$ (?):
C	80,65	80,77	80,58	80,76 %
H	10,99	11,00	10,83	10,98 „
O	8,36	8,23	8,59	8,26 „.

Demnach resultiert jetzt eine an Kohlenstoff reichere Substanz, als es die unter III. 19 war, bevor sie noch im Lufttrockenschranke erhitzt wurde. Dies könnte man auf folgende Weise erklären:

a) Aus der isolierten und in Alkohol gelöst gewesenen Substanz (III. 19) wurde der etwa noch vorhandene Alkohol erst bei diesem langen Erhitzen vollständig entfernt,

b) oder ist dabei eine teilweise Zersetzung eingetreten (etwa nach Art der trockenen Destillation?)

c) oder aber ist beides der Fall. Nebenbei konnte sich auch ein Oxydationsprozeß abgespielt haben.

d) Es ist aber auch möglich, daß sich eine in der ursprünglichen Substanz (III. 19) vorhanden gewesene kohlenstoffärmere Verbindung verflüchtigt hat.

28. Wird diese veränderte Substanz (III. 27) in Äther gelöst, die Lösung mit 98 prozent. Alkohol versetzt und stehen gelassen, so bildet sich eine geringe Menge bräunlichen Niederschlages, von dem die intensiv rotbraune Flüssigkeit abfiltriert wurde und aus dieser der meiste Alkohol-Äther durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt wurde. Den erhaltenen Rückstand erhitzte ich im Vakuum mittels Wasserbades. — Diese Substanz hinterläßt jetzt beim Verbrennen nur noch 0,05 % Asche.

Bei der Elementaranalyse gaben — nach Abzug der Asche:

1. 0,1018 g Substanz 0,1005 g H_2O und 0,3001 g CO_2.
2. 0,1045 g Substanz 0,1032 g H_2O und 0,3084 g CO_2.

	1.	2.	Berechnet aus $C_{28}H_{40}O_2$:
C	80,40	80,45	80,58 %
H	11,04	11,04	10,83 „
O	8,56	8,51	8,59 „.

29. Verseift man diese Substanz mit alkoholischem KOH, so entsteht Kaliumacetat (wenig), Kaliumbutyrat und eine in Wasser unlösliche braune Substanz. Dieses Hydroxylderivat wurde nach dem Waschen und Trocknen in 95 prozent. Alkohol, dem etwas Äther zugesetzt war, gelöst, die dunkelbraune Lösung mit Spodium versetzt, 24 Stunden lang stehen gelassen und dann filtriert. Das intensiv orangengelbe Filtrat wurde auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis nicht fast der ganze Äther verdunstete.

a) Jetzt wurde die heiße Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wobei sich eine gelbe, weiche Masse ausschied. Ihr Gewicht beträgt nur ca. 40 % der verwendeten Hydroxylverbindung (vor dem Reinigen mit Spodium).

b) Die von dieser Substanz (III. 29 a) abgegossene Flüssigkeit war stark trübe. Sie klärte sich erst dann, als ihr etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt wurde. Der entstandene Niederschlag war bräunlichgelb. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes erweicht er bei etwa 88°, schmilzt (wird durchsichtig) aber erst bei 107° (die geschmolzene Masse ist dabei voll Bläschen). Das Gewicht dieses Niederschlages beträgt (nach dem Trocknen im Wasserdampftrockenschranke) ca. 57 % vom Gewichte des zur Reinigung mit Spodium verwendeten Hydroxylderivates. Mithin sind insgesamt ca. 43 % der Substanz beim Reinigen mit Spodium von diesem zurückgehalten worden, und zwar derjenige Bestandteil, der die alkoholische Lösung braun färbte.

30. Das unter III. 29 a erwähnte Hydroxyd ist harzartig und sehr spröde, es beginnt bei 113° zu erweichen und schmilzt größtenteils bei 135°—136°, wird aber erst bei 145°—146° vollkommen durchsichtig.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,1002 g Substanz 0,3073 g CO_2 und 0,1058 g H_2O.
2. 0,1014 g Substanz 0,3110 g CO_2 und 0,1074 g H_2O.

Daraus ergibt sich folgende prozentuelle Zusammensetzung:

	1.	2.
C	83,64	83,65 %
H	11,81	11,85 „
O	4,55	4,50 „.

Dies führt zu der Formel $C_{24}H_{40}O$, aus der man berechnet:

C	83,65 %
H	11,71 „
O	4,64 „.

Diese Hydroxylverbindung hat also mit keiner der früher erwähnten gleiche Zusammensetzung. Sie würde sich aber aus der Formel $C_{26}H_{42}O_2$ (III. 27) ableiten lassen, wenn dies nur ein Ester der Essigsäure wäre.

31. Das Benzoylderivat dieser Hydroxylverbindung (III. 29 a) wurde in Alkohol, dem etwas Äther zugesetzt war, gelöst, aus der Lösung der meiste Äther durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt. Bei einigem Stehen wird aus der Lösung zuerst ein bräunlicher amorpher Körper ausgeschieden — Fraktion „A", dann ein weißlicher, amorpher Körper — Fraktion „B". Die gelbe Mutterlauge hinterläßt beim Verdunsten auf dem Wasserbade und Trocknen (im Wasserdampftrockenschranke) einen amorphen, durchsichtigen gelben Körper — Fraktion „C".

a) Die Fraktion „A" wurde im Wasserdampftrockenschranke 2 Stunden lang getrocknet. Sie beginnt bei 79° zu erweichen und schmilzt größtenteils bei 95°, wird aber bei 110° noch nicht vollkommen durchsichtig.

Bei der Elementaranalyse gaben:

0,10045 g Substanz 0,3060 g CO_2 und 0,0949 g H_2O.

Hieraus findet man diese prozentuelle Zusammensetzung:

C	83,08 %
H	10,57 „
O	6,35 „.

Dies führt aber nicht zu der Formel $C_{31}H_{44}O_2 = (C_{24}H_{39}.CO.C_6H_5)$, welche dem Benzoylderivate der unter III. 30 gefundenen Hydroxylverbindung zukommen würde, sondern eher einem Benzoylderivate von der empirischen Formel $C_{35}H_{52}O_2$, denn es berechnet sich für:

	$C_{31}H_{44}O_2$	bezw.	$C_{35}H_{52}O_2$:
C	82,97	„	83,27 %
H	9,89	„	10,39 „
O	7,14	„	6,34 „.

b) Die Fraktion „B" (2 Stunden lang im Wasserdampftrockenschranke getrocknet) beginnt bei 105° zu erweichen und schmilzt größtenteils bei 165°, wird aber erst bei 177° vollkommen durchsichtig.

Bei der Elementaranalyse gaben:

0,1017 g Substanz 0,3100 g CO_2 und 0,0943 g H_2O, woraus man diese prozentuelle Zusammensetzung findet:

		Berechnet aus $C_{34}H_{50}O_2$:
C	83,13	83,20 %
H	10,37	10,27 „
O	6,50	6,53 „.

Diese Zusammensetzung entspricht also auch nicht der Formel des gesuchten Benzoylderivates $C_{31}H_{44}O_2$, sondern vielmehr der Formel $C_{34}H_{50}O_2$. (Vergl. auch III. 26 b).

c) Die Fraktion „C" schmilzt bei 83°—84° (ist aber dabei voll Bläschen).

Bei der Elementaranalyse gaben:

0,10395 g Substanz 0,3112 g CO_2 und 0,0942 g H_2O, woraus diese prozentuelle Zusammensetzung folgt:

		Berechnet aus $C_{36}H_{58}O_2$ (?):
C	81,65	81,61 %
H	10,14	10,02 „
O	8,21	8,37 „.

Da also die Benzoylderivate verschiedene Zusammensetzungen haben, so wird die unter III. 30 erwähnte Hydroxylverbindung $C_{24}H_{40}O$ kein chemisches Individuum sein, sondern ein Gemenge (von vielleicht nicht einmal homologen Hydroxylverbindungen). —

Der unter III, 19 besprochene Bestandteil des Milchsaftes stellt also ein Gemenge von Estern dar, denen vielleicht noch eine andere Substanz (Kohlenwasserstoff?) beigemengt ist. Über die Natur dieses Gemenges könnte man sich vielleicht dadurch am besten orientieren, wenn man die entsprechenden Benzoylverbindungen durch wiederholte fraktionierte Fällung isolieren würde, was ich für jetzt wegen des geringen Materials unterlassen mußte.

---

32. Da sich, wie dies beim Versuch unter III. 27 bemerkt ist, beim Erhitzen der aus dem Milchsafte isolierten Substanz unter III. 19 im Lufttrockenschranke bei 110°—115° an den äußeren Fugen desselben einige weißlichgraue, angenehm riechende kristallinische Flocken sammelten, destillierte

ich einen Teil dieser Substanz (III. 19) im CO_2-Strome, um event. zu einer etwas größeren Quantität dieses flüchtigen Produktes zu gelangen.

a) Bis etwa 130° (Thermometer in der Substanz) destillierte etwas Buttersäure (wahrscheinlich gemengt mit etwas Essigsäure).

b) Bei 150°—170° destilliert eine dickflüssige, gelbbräunliche Flüssigkeit (die Hauptmenge des Destillates), die im Halse der Retorte zu einer leicht schmelzenden klaren Substanz erstarrt. Diese hat einen etwas scharfen Geruch und löst sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,1246 g Substanz 0,3972 g CO_2 und 0,1316 g H_2O.
2. 0,11815 g Substanz 0,3766 g CO_2 und 0,1247 g H_2O.

Hieraus folgt diese prozentuelle Zusammensetzung:

	1.	2.
C	86,94	86,93 %
H	11,82	11,81 „
O	1,24	1,26 „.

Wegen des geringen Sauerstoffgehaltes wird hier wohl ein verunreinigter Kohlenwasserstoff vorliegen.

c) Bei weiterem Erhitzen bis 300° destilliert etwas einer braunen Flüssigkeit von sehr scharfem Geruch.

d) In der Retorte blieb eine fast schwarze, undurchsichtige Masse, die sich in Benzol zu einer braunen Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz leicht und vollkommen löst. Diese Substanz schmilzt bei etwa 65°—70°; wird sie an der Luft erhitzt, so werden zuerst gelbe Dämpfe ausgestoßen, die einen an erhitztes Paraffin erinnernden Geruch haben, später entzündet sich die Substanz und verbrennt mit leuchtender, rußiger Flamme unter Hinterlassung von Kohle, die beim Verbrennen 4,55 % (berechnet für 100 Teile Substanz) Asche liefert, welche weder alkalisch, noch sauer reagiert.

Bei der Elementaranalyse gaben — nach Abzug der Asche:

0,1108 g Substanz 0,3561 g CO_2 und 0,1070 g H_2O, woraus sich diese prozentuelle Zusammensetzung ergibt:

C	87,65 %
H	10,80 „
O	1,55 „.

Hier hat man wahrscheinlich auch mit einem unreinen Kohlenwasserstoff zu tun.

33. Um eventuell eine bessere Scheidung der einzelnen Bestandteile zu erzielen, wurde die bei III. 32 b gewonnene Fraktion bei 100 mm Luftdruck unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2 destilliert (aus einem Claisenschen Destillationskolben).

a) Bis 135° destillieren geringe Mengen einer kaum gelben Flüssigkeit, die vorwiegend nach Buttersäure riecht, aber auch einen anderen, scharfen Geruch besitzt. Diese Flüssigkeit bräunt sich an der Luft, sie reagiert stark sauer, mit Alkohol und H_2SO_4 erwärmt, bildet sie den Ananasäther.

b) Von 135°—205° destilliert etwas einer braunen, scharf riechenden, sauer reagierenden Flüssigkeit, die, mit Wasser geschüttelt, an dasselbe den saueren Bestandteil (Buttersäure?) abgibt. Um diese Flüssigkeit vollkommen zu entsäuern, wurde sie mit wäßriger KOH-Lösung erwärmt, die geringe Menge öliger Schicht abgehoben, mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen, dieser auf dem Wasserbade abgedampft, die restliche, braune, scharfriechende (in verdünntem Zustande etwas nach Petersilie riechende), weder sauer noch alkalisch reagierende Flüssigkeit im Exsikkator über H_2SO_4 stehen gelassen.

Diese Flüssigkeit läßt sich an der Luft entzünden und verbrennt dabei mit leuchtender Flamme. Ihr Siedepunkt — nach der Schleiermacherschen Dampfspannungsmethode bestimmt — liegt bei 232° (für 760 mm Barometerstand); dabei zersetzt sie sich aber, da sie sich bräunt und etwas Gas bildet (welches sich oberhalb der Flüssigkeit — im geschlossenen Schenkel des Apparates — sammelt).

Bei der Elementaranalyse bekam ich von:

1. 0,1123 g Substanz 0,3536 g CO_2 und 0,1200 g H_2O.
2. 0,1399 g Substanz 0,4407 g CO_2 und 0,1489 g H_2O.

Dies ergibt für 100 Teile Substanz:

	1.	2.
C	85,87	85,91 %
H	11,95	11,97 „
O	2,18	2,12 „.

Wird diese flüssige Substanz mit alkoholischem KOH gekocht, die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, die wäßrige

stark trübe Flüssigkeit mit Äther ausgezogen und die wäßrige Lösung mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt, so bildet sich in dieser beim Erwärmen Ananasäther (kenntlich durch seinen Geruch), wodurch bewiesen wurde, daß sich bei der Verseifung etwas Kaliumbutyrat gebildet hat.

Die ätherische Lösung wurde auf dem Wasserbade verdampft und der geringe Rückstand noch 10 Minuten bei 110° im Öltrockenschranke erwärmt. Dieser braune, dickflüssige Rückstand besitzt einen intensiven Geruch nach Petersilienöl.

Bei der Elementaranalyse gaben:

0,0745 g dieser Substanz 0,2326 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.

Hieraus folgt diese prozentuelle Zusammensetzung:

		Berechnet für $C_{40}H_{66}O$ (?):
C	85,27	85,33 %
H	11,97	11,82 „
O	2,76	2,85 „.

Um diese Substanz näher zu untersuchen, fehlte es mir an Material.

c) Der im Kolben zurückgebliebene Rückstand (Hauptmenge) (nach dem Abdestillieren von III. 33 a u. b) war nach dem Erkalten weich wie Wachs, vollkommen klar, von brauner Farbe mit grüner Fluorescenz. Der Geruch dieser Substanz ist etwas scharf und ähnlich dem Geruche von III. 33 b. An der Luft entzündet, verbrennt dieser Körper mit leuchtender, rußiger Flamme und hinterläßt 0,14 % Asche.

Bei der Elementaranalyse gaben — nach Abzug der Asche:

1. 0,1049 g Substanz 0,3358 g CO_2 und 0,1087 g H_2O.
2. 0,1098 g Substanz 0,3515 g CO_2 und 0,1139 g H_2O.

Daraus findet man folgende prozentuelle Zusammensetzung:

	1.	2.
C	87,26	87,31 %
H	11,59	11,60 „
O	1,15	1,09 „.

Diese Substanz wird also auch ein unreiner Kohlenwasserstoff sein.

(Schluß folgt.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

21. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

II. Abhandlung: Dihydrofuro(bb$_1$)diazole.

Abkömmlinge des Dihydrofuro-(bb$_1$)-diazols

wurden bei der Einwirkung von Säurechloriden auf die Metallverbindungen der Aldehyd- bezw. Ketonkondensationsprodukte der Säurehydrazide erhalten. Die Versuche wurden zur Gewinnung diacidylierter Hydrazone angestellt, aus welchen durch Abspaltung der Aldehyd- bezw. Ketongruppe die noch nicht dargestellten asymmetrischen Diacidylhydrazide sich ergeben sollten. Es wurde aber nachgewiesen, daß die Reaktionen sich nicht in dem erwarteten Sinne:

I.

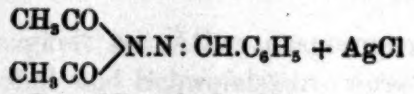
$C_6H_5CO.NAg.N:CH.C_6H_5 + C_6H_5COCl =$
Benzalbenzhydrazidsilber Benzoylchlorid

$(C_6H_5CO)_2N.N:CH.C_6H_5 + AgCl$
Benzaldibenzhydrazid

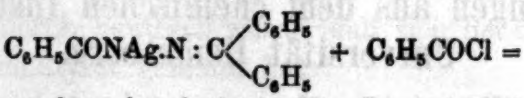
$C_6H_5CONAg\,N:CH.C_6H_5 + CH_3COCl =$
Benzalbenzhydrazidsilber Acetylchlorid

$(C_6H_5CO)(CH_3CO)N.N:CH.C_6H_5 + AgCl$
Benzalacetbenzhydrazid

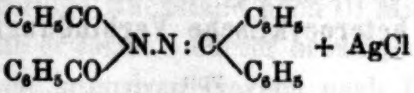
$CH_3CONAg.N:CH.C_6H_5 + CH_3COCl =$
Benzalacethydrazidsilber Acetylchlorid



Benzaldiacethydrazid



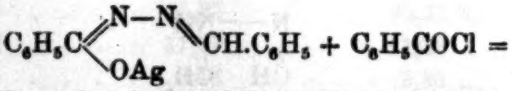
Benzophenonbenzhydrazidsilber Benzoylchlorid



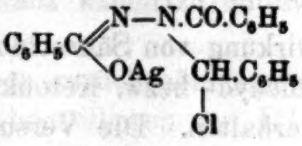
Benzophenondibenzhydrazid,

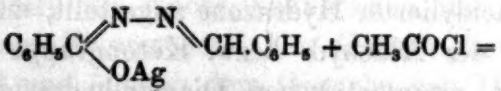
sondern wohl so vollziehen, daß sich zunächst das Säurechlorid anlagert:

II.

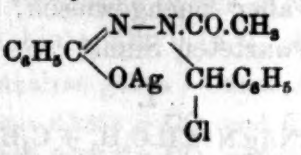
a) 

Benzalbenzhydrazidsilber Benzoylchlorid



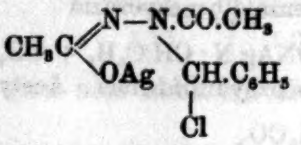
b) 

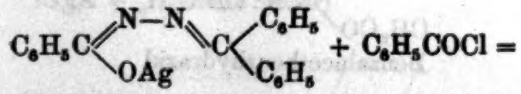
Benzalbenzhydrazidsilber Acetylchlorid



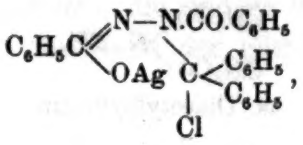
c)

Benzalacethydrazidsilber Acetylchlorid

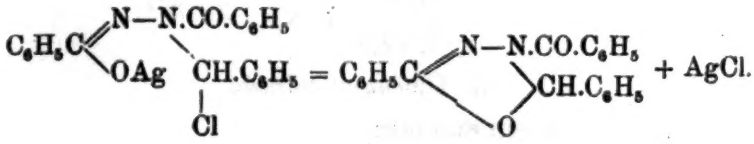


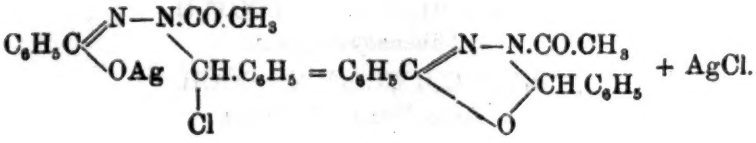
d) 

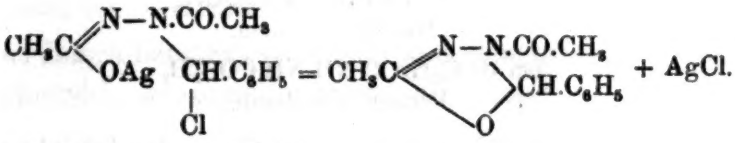
Benzophenonbenzhydrazid- Benzoylchlorid
silber

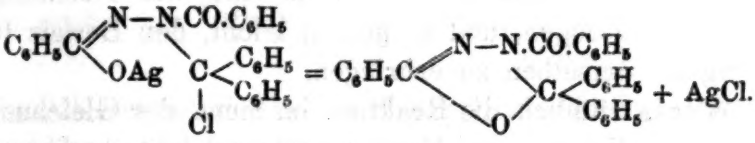


dann unter Abspaltung von Chlorsilber Ringschließung eintritt:

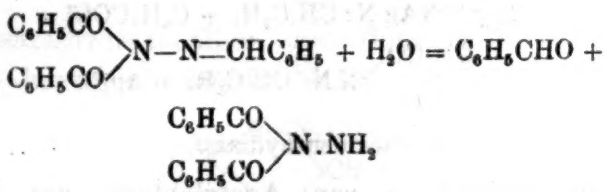
a) 

b) 

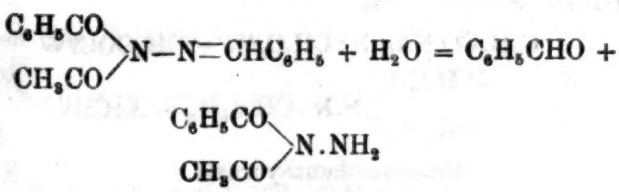
c) 

d) 

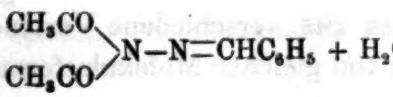
Versuche zur Abspaltung der Aldehyd- bezw. Ketongruppe hatten nämlich ergeben, daß stets statt der erwarteten asymmetrischen, disubstituierten Säurehydrazide

a) 

as. Dibenzoylhydrazin

b) 

as. Acetylbenzoylhydrazin

c) 

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2$$

as. Diacetylhydrazin

d) $$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!N{-}N{=}C(C_6H_5)_2 + H_2O = (C_6H_5)_2CO +$$

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2$$

as. Dibenzoylhydrazin

die symmetrischen entstanden:

bei a) $C_6H_5CO.NH.NH.CO.C_6H_5$
s. Dibenzoylhydrazin,
bei b) $C_6H_5CO.NH.NH.COCH_3$
s. Acetylbenzoylhydrazin,
bei c) $CH_3CO.NHNHCOCH_3$
s. Diacetylhydrazin,
bei d) $C_6H_5CO.NH.NH.COC_6H_5$
s. Dibenzoylhydrazin.

Es wurde deshalb der Verlauf im Sinne der Gleichungen II in Betracht gezogen, und es gelang leicht, den Beweis für die Richtigkeit derselben zu erbringen.

Würde nämlich die Reaktion im Sinne der Gleichungen I, also unter Bildung von Kondensationsprodukten unsymmetrischer diacidylierter Hydrazine verlaufen, so müßte durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzalacethydrazidsilber einerseits

$$CH_3CONAg.N:CH.C_6H_5 + C_6H_5COCl =$$
$$\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!N.N:CH.C_6H_5 + AgCl$$

Benzalacetbenzhydrazid

und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzalbenzhydrazidsilber andererseits

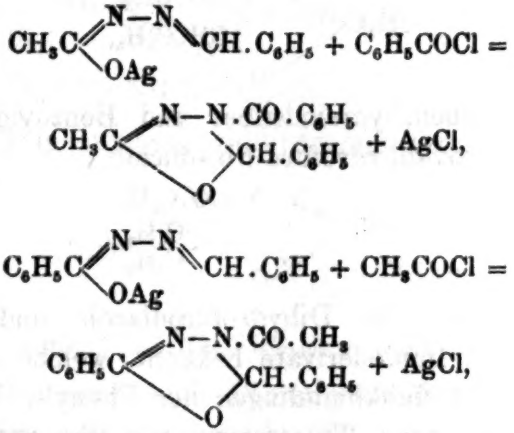
$$C_6H_5CO.NAg.N:CH.C_6H_5 + CH_3COCl =$$
$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!N.N:CH.C_6H_5 + AgCl$$

Benzalacetbenzhydrazid

dasselbe Produkt erhalten werden.

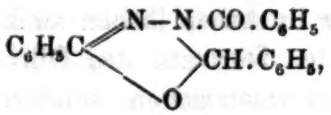
Dementgegen wurden zwei verschiedene Verbindungen von ähnlichem Aussehen und von gleicher Molekularformel erhalten,

von denen die eine bei 98°, die andere bei 53° schmolz. Die Reaktion mußte also im Sinne der Gleichungen II verlaufen sein:

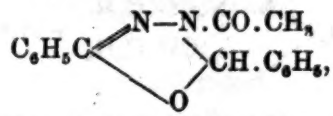


wobei natürlich verschiedene Produkte entstehen müssen.[1])

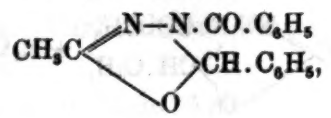
Aus Benzalbenzhydrazidsilber und Benzoylchlorid entsteht: aa$_1$-Diphenyl-b$_1$-benzoyldihydrofuro-bb$_1$-diazol



aus Benzalbenzhydrazidsilber und Acetylchlorid: aa$_1$-Diphenyl-b$_1$-acetyldihydrofuro-bb$_1$-diazol

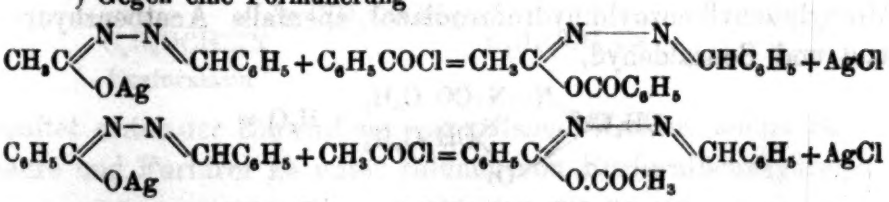


aus Acetbenzalhydrazidsilber und Benzoylchlorid: a-Methyl-a$_1$-phenyl-b$_1$-benzoyldihydrofuro-bb$_1$-diazol



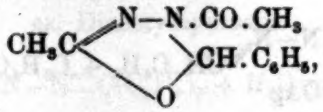
---

[1]) Gegen eine Formulierung

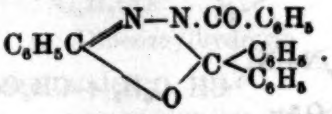


spricht die Spaltung der entstehenden Produkte in Benzaldehyd und symm. Acetbenzhydrazid.

aus Acetbenzalhydrazidsilber und Acetylchlorid: a-Methyl-a_1-phenyl-b_1-acetyldihydrofuro-bb_1-diazol



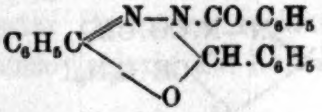
aus Benzophenonbenzhydrazidsilber und Benzoylchlorid: aa_1-Triphenyl-b_1-benzoyldihydrofuro-bb_1-diazol



Von Derivaten des Dihydrofurodiazols sind bisher nur Keto-, Thio- und Imidoderivate bekannt, welche aus Karbonsäure- und Harnstoffabkömmlingen der Phenyl-, Naphtylhydrazine usw. mit Phosgen, Thiophosgen und Phenylisocyanchlorid erhalten werden.[1])

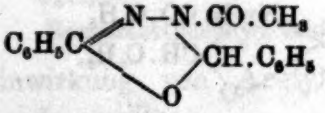
Die neu gewonnenen Abkömmlinge des Dihydrofurodiazols stellen feste, gut kristallisierte Verbindungen dar, welche leicht in Alkohol, schwerer in Äther löslich sind.

Eine Spaltung der Derivate des Dihydrofurodiazols führt natürlich nicht zu asymmetrischen, sondern zu symmetrischen Diacidylhydrazinen. So entsteht aus Diphenylbenzoyldihydrofurodiazol Dibenzhydrazid und Benzaldehyd:



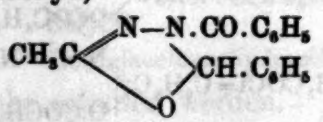
$$C_6H_5CO.NH.NH.CO.C_6H_5 + C_6H_5CHO.$$

Diphenylacetyldihydrofurodiazol gibt Acetbenzhydrazid und Benzaldehyd,



$$C_6H_5CO.NH.NH.CO.CH_3 + C_6H_5CHO,$$

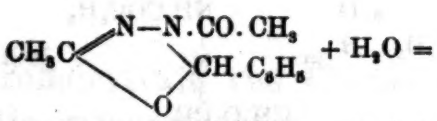
Methylphenylbenzoyldihydrofurodiazol ebenfalls Acetbenzhydrazid und Benzaldehyd,



$$CH_3CO.NH.NH.COC_6H_5 + C_6H_5CHO,$$

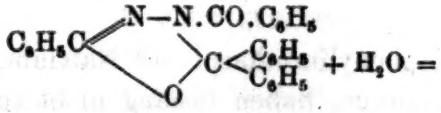
[1]) Ber. **23**, 2843 (1890); **24**, 4178 (1891); **26**, 2870 (1893).

Methylphenylacetyldihydrofurodiazol Diacethydrazid und Benzaldehyd,



$$CH_3CO.NH.NH.COCH_3 + C_6H_5CHO$$

und endlich Triphenylbenzoyldihydrofurodiazol Dibenzhydrazid und Benzophenon,



$$C_6H_5CO.NH.NH.COC_6H_5 + (C_6H_5)_2CO.$$

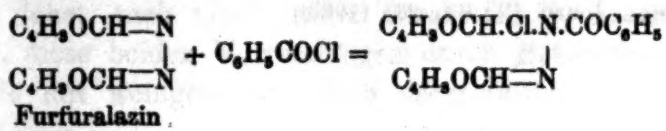
Acetbenzhydrazid und Diacethydrazid entstehen jedoch nur dann, wenn man die betreffenden Dihydrofurodiazole mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure in ätherischer Lösung einige Tage stehen läßt. Kocht man dagegen mit verdünnter Salzsäure, so spalten sich aus entstehendem Acetbenzhydrazid bezw. Diacethydrazid die Acetylgruppen ab und man erhält Benzhydrazid bezw. Hydrazinchlorhydrat.

Diese leichte Spaltbarkeit bestätigte der Versuch. Reines Acetbenzhydrazid und Diacethydrazid wurden mit verdünnter Salzsäure kure Zeit gekocht, und die Lösung mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, wobei Benzalbenzhydrazid bezw. Benzalazin erhalten wurde.

Anlagerung von Säurechloriden an Doppelbindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff bei Derivaten des Hydrazins nehmen auch Minunni und C. Satta[1]) an.

Diese erhielten bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzalazin bezw. Furfuralazin Benzalbenzhydrazid bezw. Furfuralbenzhydrazid.

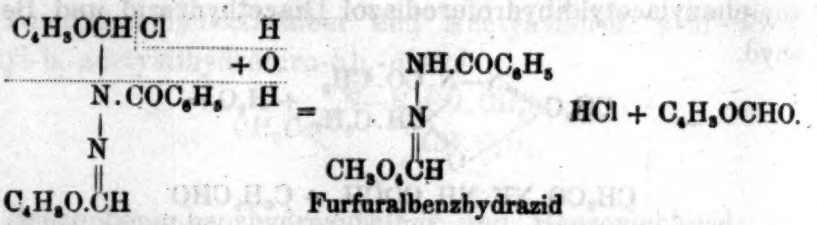
Das sich zunächst bildende Additionsprodukt



Furfuralazin

spaltet unter der Einwirkung vorhandenen Wassers sofort Salzsäure und Furfurol ab unter Bildung von Furfuralbenzhydrazid

[1]) Gazz. Chim. 29, II, 377 (1899).



Furfuralbenzhydrazid

Dieselben Forscher erhielten bei Anwendung von zwei Molekülen Benzoylchlorid Dibenzhydrazid in entsprechendem Reaktionsverlauf.

Versuche, Diphenylfurodiazol mit Natrium bezw. Natriumamalgam zu reduzieren, haben bislang nicht zu hydrierten Abkömmlingen desselben geführt.

Berichtigung;

von

Heinrich Walbaum.

In meiner Abhandlung[1]) „Das ätherische Öl der Akazienblüten“ muß es auf Seite 236 unten heißen: „Der in Natronlauge gelöste Teil des Öles wurde durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden (Phenole).“ Ferner ist in der am Ende der Abhandlung auf Seite 249 befindlichen Zusammenstellung der im Akazienöl nachgewiesenen Bestandteile „Benzaldehyd“ aus Versehen fortgelassen worden.

Miltitz bei Leipzig, 15. Oktober 1903.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 235 (1903).

Über Bromderivate von Chinaalkaloïden und über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen;[1])

von

A. Christensen.

Einleitung.

Wie ich in einer früheren Abhandlung[2]) gezeigt habe, bilden die drei Chinaalkaloïde: Cinchonin, Cinchonidin und Chinin, Dibromadditionsprodukte. Früher gewann ich dieselben aus den Perbromiden ihrer Bromhydrate[3]); da diese Dibromide aber das Ausgangsmaterial der in gegenwärtiger Arbeit untersuchten Verbindungen bilden, so mußte ich nun zunächst darauf ausgehen, sie durch eine einfache Methode, welche dabei noch eine gute Ausbeute gibt, darzustellen. Dieses gelang mir durch Addition von Brom zu dem ursprünglichen Alkaloïd, das in Bromwasserstoff und starker Essigsäure gelöst ist. Zwei von diesen Verbindungen: Cinchonin- und Chinindibromid, waren früher von Koenigs und Comstock dargestellt worden[4]), und für erstere Verbindung haben diese Autoren gezeigt, daß dieselbe durch Behandlung mit weingeistigem Kali zwei Moleküle Bromwasserstoff abgibt und eine Verbindung bildet, der sie den Namen Dehydrocinchonin gegeben haben. Dagegen war ihnen dieser Vorgang für das Chinindibromid nicht gelungen. Das Cinchonidindibromid ist in der chemischen Literatur nicht erwähnt worden, bevor ich dasselbe darstellte, und ein Dehydro-Cinchonidin wurde daher auch nicht früher dargestellt.[3]) Es ist mir gelungen, diese beiden Verbindungen durch Behandlung der Dibromide mit weingeistigem Kali darzustellen, und außerdem

[1]) Aus dem Dänischen ins Deutsche übertragen von E. A. Lennholm, mag. art.

[2]) Dies. Journ. [2] 63, 313 (1901).

[3]) Ibid.

[4]) Ber. 17, 1995 (1884), und 25, 1550 (1892).

wird gegenwärtige Arbeit zeigen, wie diese Abspaltung von Bromwasserstoff von allen drei Dibromprodukten nicht auf einmal vor sich geht, sondern derart, daß zuerst — und zwar sehr leicht — 1 Mol. sich abspaltet und dadurch ein Monobromsubstitutionsprodukt des ursprünglichen Alkaloïds sich bildet, welches dann durch weitere anhaltende Behandlung bei Siedhitze mit weingeistigem Kali sich in das bromfreie Alkaloïd, um zwei Wasserstoffatome ärmer als das ursprüngliche, umwandeln läßt. Für das Cinchonindibromid wird der Vorgang beispielsweise folgender sein:

1. $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + KOH = C_{19}H_{21}BrN_2O + KBr + H_2O$

und 2. $C_{19}H_{21}BrN_2O + KOH = C_{19}H_{20}N_2O + KBr + H_2O$.

Wiewohl dieser Vorgang demjenigen, welcher bei Behandlung von Äthylenbromid und ähnlichen Stoffen mit weingeistigem Kali stattfindet, vollkommen entspricht, war dieses Verhalten der Dibromide (daß der Vorgang zweigliedrig ist) bisher nicht bekannt.

Die auf diese Weise gebildeten wasserstoffärmeren Alkaloïde, Dehydro-Chinin, -Cinchonin und -Cinchonidin, nehmen alle drei nur je zwei Bromatome auf und bilden hierdurch Verbindungen, welche als Dibromsubstitutionsprodukte der ursprünglichen Alkaloïde zu betrachten sind. Da früher nur das Dehydrocinchonin[1]) bekannt war, wurde bisher nur das aus diesem abgeleitete Dibromcinchonin[2]) hergestellt, nämlich von Koenigs und Comstock. Diese Forscher zeigten auch, daß das Dehydrocinchonin ein Molekül Bromwasserstoff aufnehmen kann, und sie benannten diese beiden Stoffe wegen ihres Ursprunges: Dibromdehydrocinchonin und Hydrobromdehydrocinchonin. Meinen Untersuchungen nach scheint letzteres Alkaloïd nicht von dem von mir hergestellten Monobromcinchonin verschieden zu sein. Wie vorauszusehen war, mußte ich bei meinem Darstellungsverfahren zu demselben Punkt gelangen wie Koenigs und Comstock bei dem ihrigen; sie haben nur einen ziemlich weiten Umweg gemacht. Es wird demnach am richtigsten sein, die Verbindung als Monobromcinchonin zu bezeichnen, sowie das Dibromdehydro-

[1]) Ber. 19, 2856. [2]) Ber. 25, 1544.

cinchonin und die entsprechenden Derivate der anderen Alkaloïde mit entsprechenden Namen zu belegen.

Bereits in meiner oben angeführten Abhandlung über Perbromide habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß das von Skalweit[1]) dargestellte Dibromcinchonidin nicht — wie er annahm — ein Dibromsubstitut sein konnte, sondern ein Additionsprodukt sein mußte. Ich habe nun gefunden, daß dieses Alkaloïd mit dem von mir dargestellten Additionsprodukt Cinchonidindibromid identisch ist. Das Gleiche ist der Fall mit einem in jüngster Zeit von Galimard[2]) dargestellten Bibromcinchonidin; es ist ganz derselbe Stoff.

Für das Cinchonin hat Laurent[3]) sowohl ein Dibrom- als ein $^3/_2$ Brom- und ein Monobromprodukt dargestellt, welche er alle drei für Substitutionsprodukte ansieht. Eine kritische experimentelle Prüfung seiner Abhandlung hat mir gezeigt, daß das erste ein Dibromadditionsprodukt ist, während das zweite, wie sich vermuten ließ, ein Gemisch von diesem Produkt mit Monobromcinchonin darstellt, mit welchem es seine Richtigkeit hat, nur daß letzteres Alkaloïd blos in verhältnismäßig geringer Menge gebildet wurde. Skalweit[4]) hat beim Kochen seines Dibromcinchonidins mit weingeistigem Kali Dioxycinchonidin bekommen; aus Laurents drei Verbindungen hat A. Kopp[5]) durch den nämlichen Prozeß drei entsprechende Oxycinchonine erhalten. Da nun bei der ersten dieser Arbeiten in Wirklichkeit Cinchonidindibromid, bei der zweiten die entsprechende Cinchoninverbindung und Monobromcinchonin Gegenstand der Behandlung waren, und da der erstgenannte Stoff Dehydrocinchonidin liefert, während die beiden anderen Dehydrocinchonin geben, erhellt es, daß die Resultate dieser beiden Arbeiten unrichtig sein müssen.

Es existiert also für jedes der drei Chinaalkaloïde

1. ein Dibromadditionsprodukt, und nur dieses wird durch direkte Einwirkung von Brom auf das Alkaloïd gebildet;

---

[1]) Ann. Chem. 172, 102 (1874).
[2]) Bull. Soc. chim. [3] 25, 84 (1901).
[3]) Ann. Chim. Phys. [3] 24, 302 (1848).
[4]) Ann. Chem. 172, 103 (1874).
[5]) Arch. Pharm. 209, 34 (1876).

2. ein Monobromsubstitutionsprodukt, welches dadurch gebildet wird, daß ein Molekül Bromwasserstoff dem Dibromid entzogen oder dem vollständig entbromten Dibromid, der „Dehydro"verbindung, zuaddiert wird;

3. eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung (als das ursprüngliche Alkaloïd, z. B. Dehydrocinchonin usw.), welche dadurch gebildet wird, daß man dem Dibromid zwei Moleküle Bromwasserstoff entzieht, — und

4. ein Dibromsubstitutionsprodukt, welches nur aus den wasserstoffärmeren Verbindungen durch Addition von zwei Wasserstoffatomen erhältlich ist.

Cinchonindibromid.

Ich habe früher erwähnt, wie dieser Stoff aus Cinchonindibromidbromhydratperbromid erhältlich ist.[1]) Früher wurde derselbe von Koenigs und Comstock[2]) dargestellt, welche in Chloroform aufgelöstes Brom zu einer Auflösung von Cinchonin in einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Chloroform zu setzten und das Alkaloïd durch Bildung des Nitrates reinigten. Keine dieser Methoden ist jedoch befriedigend. Bei der letzteren kommt das Reaktionsprodukt in ziemlich gefärbtem Zustande heraus, und auch die Ausbeute ist ziemlich gering. Bei der ersteren Methode hat das erhaltene Alkaloïd eine weiße Farbe; man macht aber einen Umweg, wenn man so das Perbromid zuerst darstellt und dann reduziert, und dieses wird auch noch dadurch um so umständlicher, als lange Zeit nötig ist, um das Perbromid kristallinisch zu erhalten. Die im Nachstehenden beschriebene Methode ist sehr einfach und leicht, gibt eine gute Ausbeute und ein reines, weißes Präparat.

50 g Cinchonin werden in 100 g 80prozent. Essigsäure und in wenig mehr als der berechneten Menge (ca. 45prozent.) Bromwasserstoffsäure (2 Mol. HBr) gelöst, unter Erwärmung auf 50°—60°. Dann wird Brom (2 Atome) nach und nach hinzugesetzt, jedoch gegen den Schluß nicht zu langsam, damit

[1]) Dies. Journ.]2] 63, 346 (1901).
[2]) Ber. 17, 1995; 25, 1550 (1892).

kein Bromhydrat sich ausscheide. Sobald sämtliches Brom zugesetzt ist, wird, sofern die Lösung gefärbt ist[1]), rasch so viel Schwefligsäurewasser hinzugefügt, daß die Lösung farblos oder nur schwach gelb wird. Gleich danach fängt das Bromhydrat an, sich auszuscheiden, und das Ganze erstarrt dann bald zu einer kristallinischen Masse. Nachdem die Mutterlauge gut abgesogen ist, wird das Salz an der Luft getrocknet. Aus der Mutterlauge läßt sich weiter eine nicht unbedeutende Menge gewinnen durch Fällung mit Ammoniak und durch Auflösung des Niederschlages in der nötigen Menge warmer, verdünnter Bromwasserstoffsäure und Stehenlassen der Lösung. Auch kann der aus der Mutterlauge gewonnene Niederschlag mit Vorteil auf Monobromcinchonin, wovon er wenig enthält, aufgearbeitet werden, oder es läßt sich Dehydrocinchonin daraus herstellen. Ich erhielt aus 50 g Cinchonin 75 g trockenes Bromhydrat und aus der Mutterlauge weitere 20 g. Beide Portionen waren schön weiß und kristallinisch.

Aus dem Bromhydrat erhielt ich auf folgende Weise das freie Alkaloïd: Das Salz wurde in Wasser ausgerührt, eine reichliche Menge Natronlauge hinzugesetzt und das Ganze bis zum folgenden Tage stehen gelassen, indem dann und wann umgerührt wurde. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, die Mutterlauge abgesogen und das Alkaloïd ausgewaschen, zu welchem Zwecke es in das Becherglas zurückgegossen und darin mit Wasser und mit ein wenig Natronlauge ausgerührt wurde. Nachdem die Mutterlauge wieder abgesogen ist, wird das Alkaloïd, um den letzten Rest von Bromwasserstoff zu entfernen, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und gefällt, indem es in einen Überschuß von kaltem Ammoniak gegossen wird.

Bei Behandlung von Cinchonindibromid mit Zink und verdünnter Säure bilden sich reichliche Mengen Bromwasserstoff, und die Lösung wird stark gelb. Jedoch ist es mir nicht möglich gewesen, die ganze Brommenge auszuziehen. Wahrscheinlich bildet sich hierbei ein Hydrocinchonin. Cinchonidindibromid, Monobromcinchonin und -cinchonidin verhalten sich in ähnlicher Weise.

[1]) Ein wenig Überschuß ist notwendig, damit man einer vollständigen Bromierung sicher sein kann.

Wenn man eine wäßrige Auflösung von Cinchonindibromidbromhydrat mit etwas Brom — nicht über zwei Atome — versetzt, scheidet sich Perbromid aus, welches beim Kochen in Lösung geht, wobei etwas Brom weggeht; wenn man aber das Kochen weiter fortsetzt, wird die Lösung rot mit grüner Fluorescenz. — Wird mehr Brom zugesetzt, so verschwindet die Farbe sogleich. — Bei Abkühlung entsteht ein kleiner orangefarbener Niederschlag, welcher in Weingeist leicht löslich ist, aber durch Äther wieder ausgefällt wird. Die weingeistige Lösung dieses Stoffes erscheint im durchfallenden Licht als rot, zeigt aber im zurückgeworfenen Licht eine prachtvolle grüne Fluorescenz. Mit Ammoniak wird die weingeistige Lösung zuerst rot, bald danach veilchenblau, und die Farbe verliert sich zuletzt ganz. Der Stoff ist in Wasser etwas löslich, die Lösung fluoresziert sehr schön gelblichgrün, wie Fluoreszeïn in alkalischer Lösung, und beim Zusatz von Ammoniak wird ein roter, später violetter Niederschlag (Alkaloïd?) ausgefällt.

Was für ein Stoff es ist, welcher diese Reaktion bedingt, kann ich nicht sagen. Cinchonidindibromid gibt die gleiche Reaktion, und es liegt in der Natur der Sache, daß man bei längere Zeit fortgesetztem Kochen der Bromhydratperbromide dieser beiden Alkaloïde mit Wasser das gleiche Resultat bekommt.

Monobromcinchonin, ($C_{19}H_{21}BrN_2O$).

Koenigs und Comstock haben gezeigt[1]), daß Cinchonindibromid beim Kochen mit weingeistigem Kali die gesamte Brommenge an das Kali als Bromwasserstoff abgibt, indem Dehydrocinchonin, $C_{19}H_{20}N_2O$, gebildet wird. Wie oben (S. 426) angegeben, habe ich gefunden, daß der Prozeß in zwei Abschnitten sich abspielt, indem zuerst sehr leicht ein Molekül Bromwasserstoff sich abspaltet und ein Monobromsubsitut des ursprünglichen Alkaloïds — also hier Monobromcinchonin — gebildet wird. Da Cinchonindibromid in Weingeist so schwer löslich ist, kann man nicht hier (wie bei der Chininverbindung s.w.u.) die Einwirkung in der Kälte vor sich gehen lassen. Bei einem

[1]) Ber. 19, 2856.

Versuche fand ich demgemäß, daß Cinchonindibromid, welches 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit 20 Teilen absolutem Alkohol und $^1/_2$ Teil Kalihydrat gestanden hatte, nur ca. $^3/_4$ Bromatom als Bromwasserstoff abgegeben hatte. Mein Verfahren ist wie folgt:

1 Teil Cinchonindibromid wurde mit 15 Teilen 96prozent. Weingeist übergossen und am Rückflußkühler erhitzt, bis die Mischung einige Zeit gekocht hatte. Der größte Teil des Alkaloïdes war dann noch immer ungelöst geblieben und erteilte dem Gemisch ein milchiges Aussehen. Es wurde nun $^1/_2$ Teil Kalihydrat, in 96prozent. siedendem Weingeist aufgelöst, hinzugesetzt. Hierdurch klärt sich die Flüssigkeit augenblicklich; es bildet sich das in Weingeist weit leichter lösliche Monobromcinchonin, und gleichzeitig scheidet sich in der gelben Lösung Bromkalium in reichlicher Menge aus, indem:

$$C_{19}H_{22}Br_2N_2O + KOH = C_{19}H_{21}BrN_2O + KBr + H_2O.$$

Die Auflösung wird nun ohne Verzug durch einen Heißwassertrichter filtriert, damit der Prozeß nicht weiter gehe. Das Filtrat wird mit Kohlensäure gefällt, und Kaliumkarbonat und Bromkalium werden abfiltriert — nach Erwärmung, damit ersteres Salz sich sammeln kann. Wenn etwas von dem Alkaloïd zugleich mit diesen Salzen auskristallisiert sein sollte, wird es leicht gewonnen, indem es zurückbleibt, wenn sie mit Wasser ausgezogen werden. Beim Eindampfen der weingeistigen Lösung kristallisiert das Alkaloïd aus; es wird gereinigt durch Auswaschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Weingeist.

Unter dem Mikroskop erschien das Alkaloïd als lange Nadeln bezw. als lange, dünne, anscheinend rhombische Platten. Es bildet kein schwer lösliches Nitrat, löst sich aber sehr leicht in verdünnter Salpetersäure auf. Hierdurch unterscheidet es sich leicht von Cinchonindibromid und kann auf letzteres geprüft werden.

Bei einer Temperatur von 110° verlor das Alkaloïd nicht an Gewicht und ist somit wasserfrei. Es schmolz bei 225° bis 226°, nahm aber dabei eine braune Farbe an.

Beim Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure gibt es nach und nach Brom ab, und die Flüssigkeit nimmt

eine intensive gelbe Farbe an, indem wahrscheinlich Hydrocinchonin gebildet wird. Nach 3 mal wiederholter Behandlung war die Hälfte des Broms noch nicht entfernt.

Die Molekülzahl konnte ich jodometrisch bestimmen:

Es wurden 0,9913 g in Arbeit genommen und in 70 ccm Weingeist und 30 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 gelöst. Bei Rücktitrierung nach Zusatz von Jodkalium und Kaliumjodat wurden verbraucht: 3,23 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. — Die Flüssigkeit wurde gleich nachher gelb, entfärbte sich aber durch 0,1 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$. Nach

$$\frac{26,77}{0,9913} = \frac{10,000}{x}$$

ist die Molekülzahl (Äquivalentzahl) $x = 370,3$, während $C_{19}H_{21}BrN_2O = 373$.

Der Bromgehalt wurde nach Carius Methode bestimmt: 0,2185 g wurden in Arbeit genommen. Das gebildete Bromsilber entsprach 0,0454 g Brom = 20,80 %. — Berechnet auf die abgewägte Stoffmenge $C_{19}H_{21}BrN_2O$:

0,0468 g Br = 21,4 %.

Das Monobromcinchonin ist rechtsdrehend wie Cinchonin. Die Bestimmung wurde mit einer Auflösung in 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Weingeist vorgenommen.

$p = 2,032$, $l = 20$ cm, t ca. 17°. Für $(\alpha)_D$ betrug die Drehung 7,55°. Die spezifische Drehung ist also unter diesen Bedingungen $\frac{7,55.100}{2.2,032} = +185,7°$.

Eine Auflösung von Monobromcinchonin in Chloroform nahm kein Brom auf.

Monobromcinchoninmonochlorhydrat, ($C_{19}H_{21}BrN_2O.HCl.2H_2O$).

Bei Neutralisation des Filtrates des ausgeschiedenen Calciumoxalates (des S. 433 erwähnten Oxalates) mit Ammoniak kristallisierte dieses Salz in langen, dünnen Blättern aus. Es löste sich in warmem Weingeist auf und wurde mit Wasser gefällt.

0,8393 g verloren bei 110° 0,0677 g, und das Gewicht blieb noch bei weiterer Erhitzung konstant.

In dem zurückgebliebenen wasserfreien Salze wurde der Chlorwasserstoff durch Titrierung nach Volhards Methode bestimmt, nachdem das Alkaloïd vorher mit kohlensaurem Natron gefällt war.

Verbraucht: 20,0 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ und 1,3 ccm Rhodankaliumlösung = 0,06825 g HCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Wasser	8,08	8,06 %
Chlorwasserstoff .	8,19	8,13 „ .

Monobromcinchoninbromhydrat, ($C_{19}H_{21}BrN_2O.2HBr$).

Bei Auflösung des Alkaloïds in siedender verdünnter Bromwasserstoffsäure kristallisierte nach Abkühlung ein Bromhydrat aus, welches nach dem Umkristallisieren große Kristalle bildete. Unter dem Mikroskop erschien es als anscheinend rhombische Platten mit abgeschnittenen Ecken und domatischem Abschluß.

Beim Erhitzen bis 120° verlor das Salz nichts an Gewicht und war mithin wasserfrei.

Der Bromwasserstoff wurde durch Titrierung in 1,1792 g Substanz bestimmt. Verbraucht: 50 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ und 6,0 ccm $^1/_{10}$-norm. Rhodankaliumlösung. Es sind also 44 ccm zur Fällung des Bromwasserstoffes verbraucht worden. Diese 44 ccm entsprechen 0,3564 g HBr, d. h. 30,22 %.

Berechnet auf $C_{19}H_{21}BrN_2O.2HBr$:
30,28 %.

Das Salz schmolz nach vorausgegangener Schwärzung bei 258°. Es war in Wasser leicht löslich.

Monobromcinchoninoxalat, $(C_{19}H_{21}BrN_2O)_2C_2O_4H_2.7H_2O$.

Dieses schön kristallinische Salz bildete sich durch Auflösung von Monobromcinchonin und Oxalsäure nach dem berechneten Verhältnisse in Weingeist, wonach die warme Auflösung in Wasser gegossen wurde. Bald nachher fing das Salz an, auszukristallisieren. Es sah anfangs etwas voluminös aus und kristallisierte in Nadeln, wurde aber nach und nach in ein schwereres, dichtes Kristallpulver umgewandelt, welches unter dem Mikroskop als quadratische Kristalle mit aufgesetzten Domen erschien.

I. 1,0244 g verloren bei 110° 0,1422 g = 13,88 %.
II. 1,0114 g verloren bei 110°—120° 0,1402 g = 13,86 %.

Das bei der ersten Wasserbestimmung gebildete wasserfreie Salz wurde zur Bestimmung der Oxalsäure verwendet; durch einen Unfall ging aber die Bestimmung verloren.

In Portion „II" = 0,8712 g wasserfreiem Salz wurde die Säure durch Titrierung bestimmt, indem das Salz in kochendem Wasser unter Zusatz von wenigen Tropfen Essigsäure aufgelöst wurde. Die Lösung wurde warm mit Chlorcalcium gefällt, der oxalsaure Kalk nach Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit Kaliumpermanganat titriert. Verbraucht: 21,1 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ = 0,09495 g $C_2O_4H_2$.

	Gefunden:	Berechnet:
Wasser	I. 13,88, II. 13,86	13,24 % (7 H_2O)
Oxalsäure ($C_2O_4H_2$)	10,89	10,76 „ (im wasserfreien Salz).

Das Salz ist sowohl in kaltem, als auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich. In Weingeist war es leicht löslich.

Es ist mir nicht gelungen, aus Monobromcinchonin eine kristallinische Verbindung darzustellen, welche dem für das Cinchonin so charakteristischen Trijodid entspräche.

Hydrobromdehydrocinchonin, $(C_{19}H_{21}BrN_2O)$.

Koenigs und Comstock[1]) haben diese Verbindung dadurch dargestellt, daß sie Dehydrocinchonin 8 Tage lang mit rauchendem Bromwasserstoff (bei $\div 17^0$ gesättigt) stehen ließen. Das Dehydrocinchonin nimmt dann ein Molekül HBr auf, und es resultiert eine Verbindung, welche die gleiche Formel bekommt wie das Monobromcinchonin, nämlich:

$$C_{19}H_{20}N_2O + HBr = C_{19}H_{21}BrN_2O.$$

Die Verfasser sagen denn auch, daß dieser Stoff wohl als Monobromcinchonin anzusehen sei; sie halten es jedoch für zutreffender, denselben mit dem oben angeführten Namen, welcher den Ursprung ausdrückt, zu belegen.

Da es mir wahrscheinlich schien, daß dieser Körper — welcher also in dem Cinchonindibromid dadurch gebildet wird, daß zuerst 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten werden und dann 1 Mol. wieder dazu addiert wird — das nämliche Monobromcinchonin sein mußte, welches direkt aus dem Dibromid

---

[1]) Ber. 20, 2524.

durch Abspalten von nur einem Molekül Bromwasserstoff erhalten wird, so habe ich denselben nach Koenigs und Comstocks Angabe dargestellt und dessen Eigenschaften untersucht.

Ich ließ Dehydrocinchonin 10 Tage lang mit rauchendem Bromwasserstoff stehen. Dann wurde Wasser zugesetzt, wodurch das gebildete Bromhydrat sich ausschied; letzteres wurde zu wiederholten Malen umkristallisiert. Das Salz sah dem Monobromcinchoninbromhydrat (S. 433) sehr ähnlich und war ebenso wie dieses wasserfrei, indem es bei 120° nichts an Gewicht verlor. Es war auch entsprechend zusammengesetzt.

0,5464 g lieferten, nachdem das Alkaloïd mit kohlensaurem Natron gefällt und das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt worden war, Bromsilber entsprechend 0,1652 g HBr = 30,23 %. Berechnet 30,28 % HBr.

Das Alkaloïd selbst zeigte unter dem Mikroskop ganz das gleiche Aussehen wie Monobromcinchonin. Koenigs und Comstock geben an, daß es gegen 235° schmelze, indem es sich bräunte. Ich habe (S. 431) den Schmelzpunkt des Monobromcinchonins bei 225° gefunden; da aber dabei Zersetzung eintritt, läßt er sich nicht genau angeben. Diese beiden Zahlen stimmen daher einigermaßen überein.

Das Drehungsvermögen des Alkaloïds wurde bestimmt für $p = 1$, $l = 2$ (Dezimeter) bei ca. 17° in einer Lösung von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Weingeist. Gefunden $\alpha = +3°36'$. Die spezifische Drehung $(\alpha)_D = 180{,}4°$.

Indem ich die gleiche Gewichtsmenge, $p = 1$, nahm, fand ich unter ganz den gleichen Verhältnissen die Drehung für Monobromcinchonin $= +3° 42'$, d. h. $(\alpha)_D = 185°$.

Da diese Zahlen gut übereinstimmen, und da die Eigenschaften der Stoffe im ganzen genommen als identisch erscheinen, so möchte ich annehmen, daß Hydrobromdehydrocinchonin dem von mir auf einem einfacheren Wege, aber sonst mit demselben Ausgangspunkt (Cinchonindibromid) dargestellten Monobromcinchonin gleich ist. Da der von Koenigs und Comstock gegebene Name nicht mehr das einfachste direkte Darstellungsverfahren für die Verbindung bezeichnet, so möchte ich vorschlagen, letztere fortan als Monobromcinchonin zu benennen.

Laurents Verbindungen.

Laurent hat nicht nur Monobromcinchonin[1]), sondern auch $1^1/_2$-Bromcinchonin und Bibromcinchonin[2]) dargestellt, welchen er — in der Annahme, daß alle drei Substitutionsprodukte seien — die Formeln $C_{19}H_{21}BrN_2O$, $C_{38}H_{41}Br_3N_4O_2$ bezw. $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ zuteilte.

Die beiden ersteren gewann er gleichzeitig, indem er zu feuchtem salzsaurem Cinchonin ($C_{19}H_{22}N_2O.2HCl$) Brom zusetzte.

Die zugesetzte Brommenge wird in Laurents durchgehends leider sehr kurzgefaßten Abhandlung nicht angegeben. Nach Verlauf von einigen Minuten wurde der Überschuß an Brom durch Waschen mit wenig Alkohol weggenommen. Den Rest bildete ein Gemisch der Bromhydrate der genannten Alkaloïde. Das erstere ist in Alkohol ziemlich leicht löslich (assez soluble), das zweite fast unlöslich. Er kochte dann zuerst diesen Rest mit Weingeist aus; die Lösung versetzte er mit Ammoniak und kochte einen Teil des Weingeistes weg, wonach Monobromcinchonin durch Abkühlung auskristallisierte.

Der in Weingeist ungelöste Rest wurde mit Wasser ausgekocht und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Der hierdurch ausgeschiedene voluminöse Niederschlag lieferte bei Umkristallisation $1^1/_2$-Bromcinchonin in nadelförmigen Kristallen.

Bibromcinchonin gewinnt man, wenn man überschüssiges Brom (wohl über 4 Atome pro Molekül) zu salzsaurem Cinchonin in etwas Wasser setzt, kurze Zeit erwärmt und mit Wasser auskocht. Das Filtrat wird mit Alkohol versetzt (wohl weil sonst Perbromid ausgefällt wird, wenn die Lösung ein wenig abgekühlt wird), erwärmt und mit Ammoniak neutralisiert. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Alkaloïd in Nadeln aus.

Daß Laurents Bibromcinchonin ein Substitutionsprodukt sein sollte, dürfte nun wohl Zweifel zulassen. In der letzten Auflage von Beilsteins Handbuch findet sich für Cinchonindibromid nur die Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ angeführt. Léger

---

[1]) Ann. Chem. 69, 8 (1849).

[2]) Compt. rend. 1849, S. 312.

bezeichnet in „Les Alcaloïdes des Quinquinas“ (Paris 1896) das Laurentsche Bibromcinchonin als ein Substitutionsprodukt, verschieden von Koenigs' und Comstocks Verbindung, und ebenso erwähnt Léger das Laurentsche $1^1/_2$-Bromcinchonin, welches in Beilstein „III“ nicht mit aufgenommen und allerdings schon vom Verfasser selbst mit einigem Vorbehalt angegeben ist. Ebenso wie Koenigs und Comstock aber in ihrer Abhandlung die Laurentsche Verbindung[1]) bloß eben nennen, ohne zu untersuchen, ob dieselbe von der ihrigen verschieden war oder nicht, so findet man in der chemischen Literatur keine Angabe darüber, ob diese Verbindung wirklich die angegebene Zusammensetzung habe oder aber mit der von Koenigs und Comstock identisch sei. Es erschien mir demnach von Wichtigkeit, eine Beantwortung dieser Frage in Angriff zu nehmen und das Verhalten des Cinchonins dem Brom gegenüber näher zu untersuchen.

Für den ersten Versuch, welchen ich nach dieser Richtung hin ausführte, benutzte ich dasselbe Salz, welches Laurent angewendet hatte, nämlich Cinchonindichlorhydrat. Um quantitative Versuche machen zu können, mußte ich Brom als Bromwasser benutzen.

Bei einem vorläufigen Versuch hatte es sich ergeben, daß ein Zutröpfeln von Bromwasser zu einer Auflösung des genannten Chlorhydrates sogleich ein gelbes Perbromid niederschlug, welches sich jedoch beim Umrühren wieder auflöste, so daß die Lösung farblos wurde. So verfuhr ich weiter, bis die über etwas ausgekristallisiertem weißem Bromhydrat stehende Lösung eine gelbe Farbe annahm. Bei weiterem Bromzusatz löste sich das Perbromid nicht mehr auf, und die abgegossene Lösung zeigte einen Gehalt an freiem Brom, indem dieselbe bei Mischung mit gleichen Volumen weingeistiger Jodkaliumlösung Jod ausschied.

I. Ich ließ jetzt aus einer Wägungsbürette Brom zu 2,0454 g Cinchonindichlorhydrat fließen, welches mit wenigen ccm Wasser durchnäßt war. Sobald ein Gelbwerden der über dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen weißen Bromhydrate stehenden Lösung sich bemerkbar machte, hörte ich mit der Zugabe auf. Es waren dann 29,65 g Brom-

[1]) Ber. 17, 1995.

wasser verbraucht.[1]) Da durch das Einträufeln von 4,5 g der Bromlösung in eine Jodkaliumlösung Jod entsprechend 15,89 ccm $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ freigemacht worden war, ergibt es sich, daß die verbrauchte Brommenge 0,8376 g beträgt. Nach der Berechnung werden 2 Atome Brom pro Molekül für 2,0454 g dieses Salzes ($C_{19}H_{22}N_2O.2HCl$) = 0,891 g sein.

Ich setzte dann Wasser zu, bis das ausgeschiedene bromwasserstoffsaure Salz in Lösung gegangen war, wonach ich die Lösung mit kohlensaurem Natron fällte. Das Filtrat + Auswaschwasser wurde auf 500 ccm aufgefüllt, und in 100 ccm hiervon wurde die gesamte Menge von HCl + HBr nach Volhards Methode bestimmt. Es wurden verbraucht 28,70 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$; also entsprach die gesamte Menge dieser Säuren 143,5 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$. Bei einer besonderen Bestimmung nach derselben Methode zeigten 0,5074 g des verbrauchten Cinchoninsalzes einen Gehalt von einer 26,45 ccm $^1/_{10}$-n. Silbernitrat entsprechenden Menge HCl, was für die in Arbeit genommene Stoffmenge = 108,0 ccm ist. Die durch den Bromzusatz gebildete Bromwasserstoffmenge entspricht demnach 143,5—108 = 35,5 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$, was 0,284 g Br als HBr ergibt.

Da die Zusammensetzung dieses Cinchonindichlorhydrates, welches wohl aus reinem Alkaloïd[2]) bestand, augenscheinlich nicht ganz genau ist — namentlich enthält es ein wenig überschüssigen Chlorwasserstoff, und der Wassergehalt ist unsicher —, so nahm ich behufs Kontrolle einen neuen Versuch vor, bei welchem ich von reinem Cinchonin ausging (siehe unten).

Dieser Versuch zeigt, daß für jedes Molekül Cinchonin zwei Atome Brom verbraucht wurden, und es muß dann entweder ein Dibromadditionsprodukt oder ein Monobromsubstitutionsprodukt oder beides sich gebildet haben. Die Bromwasserstoffbildung zeigt indes, daß eine Substitution eingetreten ist. Nach der Menge des gebildeten Bromwasserstoffes ist mehr als die Hälfte zur Substitution verbraucht worden, nämlich 2.0,284 = 0,568 g, und 1,043 g von dem Cinchonin wären dann in Monobromcinchonin umgewandelt worden, während der Rest, 0,765 g, das Additionsprodukt Cinchonindibromid geliefert hätte. Zwecks Kontrolle

---

[1]) Es war hierbei der Umstand zu berücksichtigen, daß man beim Abziehen aus der gefüllten Bürette ein etwas stärkeres Bromwasser bekommt, als wenn dieselbe fast leer ist, da der Raum über der Flüssigkeit mit bromhaltiger Luft gefüllt ist.

[2]) Hier, wie überall in dieser Abhandlung, war das Alkaloïd von Merck bezogen (rein, cinchotinfrei).

löste ich das durch kohlensaures Natron gefällte Alkaloïd in verdünnter Schwefelsäure auf und fällte mit Salpetersäure. Dem oben Gesagten zufolge sollte das gefällte Cinchonindibromidnitrat, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O \cdot 2HNO_3$, 0,977 g wiegen. Das Gewicht ergab sich zu 0,803 g, was ganz gut stimmt, wenn in Erwägung gezogen wird, daß die Fällung nicht eine ganz vollständige sein kann, und daß namentlich während des Auswaschens nicht wenig verloren geht, da das Salz in Wasser nicht so schwer löslich ist wie in Salpetersäure.

II. Abgewogen 1,5796 g Cinchonin. Dasselbe wurde in wenig mehr als 2 Mol. Salzsäure aufgelöst, nämlich in 3,832 g von einer Säure, welche bei einer speziellen Bestimmung sich als 0,5807 g HCl enthaltend erwiesen hatte (0,7505 g Salzsäure = 31,7 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ = 0,11377 g HCl). Ich tröpfelte Bromwasser zu der Lösung, bis sie eine gelbe Farbe anzunehmen anfing. — Es hatte sich eine reichliche Menge Bromhydrat ausgeschieden. — Es wurden hierzu 25,465 g Bromwasser verbraucht, welche nach vorgenommener Titrierung einer besonderen Portion mit Jodkalium 105,23 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ = 0,842 g Brom entsprechen.

2 Atome Brom pro Molekül Cinchonin geben für 1,5796 g (die abgewogene Stoffmenge) 0,856 g Brom.

Die schwach gelbe Auflösung wurde, nachdem das ausgeschiedene Bromhydrat durch Zugabe der nötigen Menge Wasser in Lösung gebracht war, mit kohlensaurem Natron gefällt. Nach dem Stehenlassen wurde der jetzt kristallinische Niederschlag gesammelt und ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf 500 ccm nachgefüllt und 100 ccm nach Volhard titriert. Es wurden hierzu 38,27 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ verbraucht. Der gesammten Menge von HCl + HBr entsprechen also 191,35 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$. Da in der ganzen Lösung HCl entsprechend 159,1 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ enthalten waren, so ergibt es sich, daß die bei dem Versuch gebildete Bromwasserstoffmenge 191,35—159,1 = 32,25 ccm $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ = 0,258 g Br als Bromwasserstoff.

Es ist also zur Substitution die doppelte Menge 0,516 g verbraucht worden, und 0,316 g müssen dann in das Additionsprodukt gegangen sein. Hiernach haben 0,948 g von dem Alkaloïd das Monobromcinchonin, und der Rest, 0,6316 g, Cinchonindibromid gebildet.

Das durch kohlensaures Natron ausgeschiedene Alkaloïd wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und das Nitrat gefällt, es wog 1,1508 g (wasserfrei), was 0,585 g Cinchonin entspricht.

Endlich führte ich einen dritten Versuch aus, bei welchem ich überschüssiges Brom zusetzte.

III. 1,0646 g Cinchonin wurden in wenig mehr als 2 Mol. Salzsäure aufgelöst. Zu der Lösung ließ ich nach und nach Brom in reichlichem Überschuß fließen. Es schied sich zuerst das weiße bromwasserstoffsaure Salz, später — in reichlicher Menge — Perbromid aus.

Verbraucht: 20,32 g Bromwasser. Ich mischte nun die wäßrige Lösung samt dem ausgeschiedenen Perbromid mit ca. $1^1/_2$ Vol. Weingeist, in welchem Jodkalium gelöst war. Das freigemachte Jod verbrauchte 10,0 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ zur Entfärbung. Da die verwendete Brommenge nach einer speziellen Bestimmung 80,2 ccm $^1/_{10}$-normaler Flüssigkeit entsprach, so sind zu dem Alkaloïd 70,8 ccm hiervon verbraucht worden, während die Berechnung für 2 Bromatome pro Molekül Cinchonin zu der abgewogenen Stoffmenge 72,4 ccm gibt.

Wenn berücksigtigt wird, daß man durch diese Versuche selbstredend nicht vollkommen genaue Resultate erhalten kann, so darf wohl behauptet werden, daß aus denselben hervorgeht, daß es nicht möglich ist, das Cinchonin dazu zu bringen, mehr als 2 Bromatome aufzunehmen oder sich mit mehr als 2 Bromatomen umzusetzen; der Rest wird zur Bildung von Perbromid verbraucht. Dieses deutet aber allerdings darauf hin, daß es weder mit Laurents $1^1/_2$- noch mit seinem Bibromcinchonin seine Richtigkeit haben kann; denn wenn diese Stoffe wirklich gebildet würden, so müßte viel mehr Brom verbraucht werden. Aus dem Nachstehenden wird man ersehen, daß ich diese Vermutung bestätigt erhielt, indem ich Laurents Arbeiten wiederholte.

Nach der von Laurent gegebenen kurzen Beschreibung muß ich annehmen, daß er Brom in Substanz auf das in Wasser ausgerührte, äußerst leicht lösliche Chlorhydrat gegossen hat. Ich rieb letzteres, $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl$, in einem Mörser mit sehr wenig Wasser aus, wodurch es in Lösung ging. Dann setzte ich nach und nach Brom in reichlichem Überschuß zu. Während dieses Zusetzens bildete sich sogleich eine braune, halbflüssige Substanz, welche ich durch Anreiben mit dem Pistill zu verteilen suchte; ein Teil des Alkaloïds befand sich aber noch immer in der wäßrigen Lösung. Es schied sich indes bald während des Umrührens ein starker, weißer Niederschlag aus — ohne Zweifel Cinchonindibromidbromhydrat; als ich aber jetzt, der von Laurent gegebenen Vorschrift gemäß, ein wenig Weingeist hinzusetzte und von neuem umrührte, löste sich der braune, amorphe Niederschlag bald auf, und plötzlich schied sich durch die gesamte Masse eine große Menge gelbes Perbromid aus. — Diese Bildung zeigt zur Evidenz, daß bei weitem nicht die gesamte Brommenge, welche gegen 4 Atome betrug, zur Bil-

dung der bromierten Alkaloïde verbraucht ist. — Die weingeistige Flüssigkeit wurde abfiltriert (Filtrat A) und der Rückstand, welcher also gelb war, mit wenig Weingeist ausgewaschen. Danach wurde derselbe mit Weingeist ausgekocht, er lieferte ein Filtrat (B). Der Rückstand des letzteren wurde endlich mit Wasser ausgekocht, wodurch er zum größten Teile aufgelöst wurde (Filtrat C).

Das erste Filtrat „A" enthielt eine Substanz, welche Laurent weggeworfen hatte, das zweite, „B", sollte Monobromcinchonin enthalten, und endlich sollte das dritte, „C", $1^1/_2$-Bromcinchonin enthalten. Von A und B kochte ich den größten Teil des Weingeistes weg, und beide Filtrate lieferten dann mit Ammoniak einen reichlichen Niederschlag. Diese beiden Niederschläge wurden in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und lieferten dann beide durch Salpetersäure je einen Niederschlag. Der Niederschlag[1]) von B wurde näher untersucht. Das Filtrat dieses Niederschlages gab durch Ammoniak eine sehr bedeutende Fällung. Es war augenscheinlich nur ein kleinerer Teil, welcher das schwer lösliche Nitrat bildete.

0,6462 g von diesem letzteren verloren bei 110° 0,022 g = 3,4 % Wasser.

0,2101 g wasserfreies Nitrat lieferten nach Carius' Methode Bromsilber, entsprechend 0,0562 g Brom.

Das Salz gab zunächst die Hälfte der Säure an Jodkalium und Kaliumjodat ab, und sah unter dem Mikroskop dem Cinchonindibromidnitrat, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.H_2O$, ähnlich. Nach der Berechnung enthält dieses Salz:

3,01 % Wasser, und 0,0579 g Br in 0,2101 g wasserfreier Substanz.

Das Filtrat dieses Nitrates lieferte, wie oben erwähnt wurde, durch Ammoniak einen Niederschlag. Derselbe verhielt sich ganz richtig wie Monobromcinchonin. Er bildete ein Bromhydrat, welches wasserfrei war und dessen Zusammensetzung dem S. 433 genannten Salze entsprach.

0,5828 g lieferten Bromsilber entsprechend 0,182 g HBr.

Berechnet: 0,179 g HBr.

---

[1]) Das Nitrat.

Der Bromgehalt ist ein wenig zu hoch. Beim Kochen mit weingeistigem Kali lieferte das Bromhydrat Dehydrocinchonin, welches bei ca. 205° schmolz.

Es hat sich also ein Monobromcinchonin gebildet; der Umstand aber, daß der Auszug, in welchem dieses Alkaloïd vorhanden ist, Cinchonindibromid enthalten hat, macht es wahrscheinlich, daß letzterer Stoff in noch höherem Grad in dem Produkt enthalten sein muß, welches Laurent als $^1/_2$-Bromcinchonin, $C_{38}H_{41}Br_3N_4O_2$, betrachtete.

Das aus dem Auszug „C" gefällte Alkaloïd, welches also nach Laurent $^3/_2$-bromiertes Cinchonin sein sollte, löste ich in verdünnter Salzsäure auf und fällte mit Salpetersäure. Es fiel ein kristallinischer Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop Cinchonindibromidnitrat ähnlich sah. Derselbe wurde an der Luft umkristallisiert und getrocknet.

Bei 105° gab er 3,11 % Wasser ab.

Berechnet: 3,01 %.[1])

0,224 g des wasserfreien Salzes lieferten bei Bestimmung nach Carius' Methode Bromsilber entsprechend 0,0614 g Brom.

Berechnet: 0,0618 g.

Zur Titrierung der halben Menge Salpetersäure auf jodometrischem Wege wurden, statt 14,8, 15,5 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ verbraucht. Das Resultat ist ein wenig zu hoch, wie dies leicht geschieht, zumal wenn die Bestimmung, wie hier, in einem Becherglase und nicht in einer geschlossenen Flasche vorgenommen wird.

Der Schmelzpunkt war 165,5°, wobei Zersetzung stattfand.

Es läßt somit wohl keinen Zweifel zu, daß dieses Nitrat $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.H_2O$ das des von Koenigs und Comstock dargestellten Additionsproduktes ist.

Das Filtrat der Fällung mit HNO_3 lieferte, wie unter „B" erwähnt wurde, durch Ammoniak einen Niederschlag, welcher jedoch hier verhältnismäßig klein war. Derselbe muß

---

[1]) Koenigs und Comstock teilen keine Analyse dieses Salzes mit. Ich habe den Wassergehalt desselben zu 3,06 % bestimmt, und die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HNO_3.H_2O$: Schmelzp. 165°.

aus eben demselben Monobromcinchonin bestanden haben, weshalb ich ihn keiner weiteren Untersuchung unterzog.

Da diese beiden Auszüge Cinchonindibromid enthielten, stellte es sich heraus, daß die Substanz, welche Laurent für eine chemische Verbindung, $1^1/_2$-Bromcinchonin, ansah, lediglich eine Mischung von jenem Dibromid mit der Monobromverbindung gewesen ist.

Bibromcinchonin, welches Laurent für ein Substitutionsprodukt hielt, und dem er die Formel $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ zuteilte, stellte er dadurch dar, daß er Cinchonindichlorhydrat mit überschüssigem Brom und etwas Wasser übergoß, einige Zeit erwärmte und das Reaktionsprodukt in kochendem Wasser auflöste. Da Laurent, welcher die Dibromsubstitutionsverbindung darstellen will, mit „einem Überschuß" „mehr als vier Atome" meinen muß, so nahm ich deren fünf[1]) und setzte nach und nach diese Brommenge zu einem Molekül des genannten Salzes. Den Prozeß ließ ich in einer Porzellanschale vor sich gehen, unter stetem Umrühren. Während hierbei zuerst am Boden der Schale eine klebrige braune Masse sich bildete, und während gleichzeitig durch die gesammte Flüssigkeit weißes bromwasserstoffsaures Salz sich ausschied, wurde das Ganze beim Erwärmen und Verreiben mit einem Pistill zu einem gleichartigen gelben Perbromid. Dieses wurde nun zweimal mit Wasser ausgekocht, wobei Brom wegging. Es blieb nur ein kleiner Rest zurück; derselbe war gelb, in der Wärme weich, in der Kälte spröde.

Zu der Auflösung, welche gleich nach der Filtration sich trübte, indem ein gelber Niederschlag (Perbromid) sich ausschied, setzte ich so viel Weingeist, daß sie klar blieb. Sie war dann hellgelb. Ich fällte danach mit Ammoniak, wo-

[1]) Daß es übrigens keinen Unterschied macht, ob man etwas mehr oder weniger Brom nimmt, geht aus dem oben (S. 440) Gezeigten hervor, nämlich daß das Cinchoninmolekül nur zwei Bromatome aufzunehmen vermag, bezw. sich nur mit zwei solchen umzusetzen im stande ist. Der Rest wird als freies Brom zur Bildung von Perbromid verbraucht. Es folgt hieraus, daß die (für das Dibromid) angegebene Vorschrift von der für das Mono- und $^3/_2$-Bromcinchonin angewendeten nicht wesentlich verschieden ist. Es muß daher in beiden Fällen das gleiche Resultat herauskommen.

durch die Lösung sich entfärbte, und ein reichlicher, weißer Niederschlag, aus dem bromierten Alkaloïd bestehend, sich bildete. Laurent gibt an, daß die filtrierte Auflösung mit Weingeist versetzt, erwärmt und mit Ammoniak neutralisiert wurde, wodurch sich das Bibromid in blätterigen Nadeln ausschied. Ich hatte also hier, aller Wahrscheinlichkeit nach, das von Laurent dargestellte Alkaloïd. Ich löste dasselbe in verdünnter Schwefelsäure auf und setzte Salpetersäure hinzu, wodurch ein großer, weißer Niederschlag zum Vorschein kam, welcher ganz dem Nitrat von Cinchonindibromid ähnlich sah. Nachdem dieser Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen war, wurde derselbe mit Natronlauge übergossen und damit bis zum folgenden Tage stehen gelassen. Durch Auflösung in verdünnter Schwefelsäure und nochmalige Fällung durch überschüssiges Ammoniak wird er von einem letzten Rest der Salpetersäure befreit. Das getrocknete Alkaloïd wog ca. 13 g, während 10 g Cinchonin in Arbeit genommen waren. Die theoretische Ausbeute würde 15,5 g betragen haben, und da bei dem Auskochen des bromierten Produktes mit Wasser ein kleiner Rest ungelöst blieb, geht es zur Evidenz hervor, daß fast die gesamte Cinchoninmenge der Lösung in Nitrat umgewandelt worden ist.

Das Alkaloïd wurde nun ca. 20 Stunden lang mit weingeistigem Kali gekocht, überschüssiges KOH mit Kohlensäure gefällt und das gebildete Alkaloïd dargestellt. Letzteres sah dem Dehydrocinchonin ähnlich, indem es nämlich aus langen, zugespitzten Blättern, bezw. aus rhombischen Blättern mit abgeschnittenen Ecken bestand. Beim Umkristallisieren aus Weingeist blieb ein kleiner Rest zurück, welcher sich schwieriger — jedenfalls weit schwieriger als das Auskristallisierte — auflösen ließ und einen höheren Schmelzpunkt hatte; die weingeistige Lösung lieferte aber bei Fällung mit Wasser eine große Menge Dehydrocinchonin, welches bei 204° schmolz. — Da es hiermit erwiesen ist, daß das von Laurent dargestellte Bibromcinchonin beim Kochen mit weingeistigem Kali Dehydrocinchonin, $C_{19}H_{20}N_2O$, bildet, während gleichzeitig Bromwasserstoff gebildet wird, so muß es die Zusammensetzung $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ haben, indem $C_{19}H_{22}BrN_2O$—

$2\,HBr = C_{19}H_{20}N_2O$. Laurents Verbindung erscheint demnach mit Koenigs' und Comstocks Cinchonindibromid identisch zu sein; ein Dibromsubstitut läßt sich direkt durch Einwirkung von Brom auf Cinchonin nicht gewinnen.

Im Jahre 1876 hat A. Kopp[1]) Laurents drei Verbindungen dargestellt. Er bedient sich zu diesem Zwecke eines Verfahrens, welches von dem Laurentschen etwas verschieden ist. Er löst nämlich das Cinchonindichlorhydrat in (verdünntem) Weingeist auf und setzt etwas mehr Brom (in Weingeist gelöst!) als erforderlich ist, um gerade Monobromcinchonin gebildet zu erhalten, hinzu.

Um das $1^1/_2$-Bromcinchonin zu erhalten, benutzt er das gleiche Verfahren und nimmt nur einen Überschuß (wie groß, sagt er nicht) von Brom. Es scheidet sich hierdurch gelbes (!) kristallinisches bromwasserstoffsaures $1^1/_2$-Bromcinchonin aus. Dieser Niederschlag wird mit Weingeist ausgewaschen, in welchem er unlöslich ist (es muß hier gemeint sein: schwer löslich in kaltem Weingeist), worauf er in Wasser (es muß darunter verstanden sein: kochendem Wasser) gelöst und mit Ammoniak gefällt wird. Nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren (das heißt wohl: aus Weingeist) ist der Niederschlag rein (!).

Indem ich nach Kopps Angabe für Monobromcinchonin verfuhr, habe ich mit Ammoniak einen Niederschlag erhalten, welcher zum größten Teile aus Cinchonindibromid, zum geringeren Teil aus Monobromcinchonin bestand. Ich ging von 20 g Cinchonin aus und erhielt, als ich den Ammoniak-Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure löste und mit Salpetersäure fällte, 22 g Cinchonindibromidnitrat und nur 6,5 g Monobromcinchonin, welches zudem noch ziemlich unrein war.

Das Verfahren ist somit wenig zweckentsprechend; dieses gilt selbstverständlich auch von der Anwendung einer weingeistigen Lösung von Brom. Was das $1^1/_2$-Bromcinchonin angeht, so besteht der gelbe kristallinische Niederschlag haupt-

---

[1]) Arch. Pharm. 209, 34 (1876).

sächlich aus Cinchonindibromidbromhydrat mit etwas Perbromid.

Wie ich oben gezeigt habe, müssen diese drei Körper, Monobromcinchonin, Cinchonindibromid und die Mischung dieser beiden, aus welcher das als $1^1/_2$-Bromcinchonin angenommene Alkaloïd besteht, beim Kochen mit weingeistigem Kali ein und denselben Stoff geben, nämlich Dehydrocinchonin. Merkwürdig ist nun, daß Herr Kopp bei dieser Behandlung drei verschiedene Verbindungen erhält, nämlich Monoxycinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_{19}H_{22}N_2O_2)$, $1^1/_2$-Oxycinchonin, $C_{40}H_{45}N_4O_2(OH)_3$ $(C_{38}H_{41}N_4O_2(OH)_3)$, und Dioxycinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O_3(C_{19}H_{22}N_2O_3)$.

Er beschreibt sein Verfahren folgendermaßen: „Werden die so gewonnenen und durch die Analyse kontrollierten Bromcinchonine mit alkoholischem Kali und Wasser gekocht, so scheidet sich bald Bromkalium aus. Die Lösungen habe ich mit Wasser gefällt und zwei- bis dreimal von neuem mit Kali behandelt, um der vollständigen Entbromung sicher zu sein. Dann leitete ich in die alkalische Lösung Kohlensäure, weil ätzendes Kali beim Eintrocknen verharzend auf das Oxycinchonin wirkt. Die nach dem Eindampfen bleibende Salzmasse gibt an Wasser kohlensaures Kali und Bromkalium ab, während das Oxycinchonin ungelöst bleibt. Es wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert."

Der erste Satz dieses Passus muß in der Weise zu verstehen sein, daß das Wasser erst zugesetzt wird, nachdem das Kochen mit weingeistigem Kali vollzogen ist. Mit Kali in verdünntem Weingeist zu kochen, würde sinnlos sein, und in dem Falle könnte kein Bromkalium sich ausscheiden. Das Wasser wird zugesetzt, um das Alkaloïd zu fällen, welches von neuem in weingeistigem Kali gelöst wird usw.

Wenn diese meine Auffassung richtig ist, so ist das von mir gebrauchte Verfahren das gleiche wie das Koppsche; denn der Umstand, daß ich das kohlensaure Kali von der weingeistigen Lösung filtriert habe, bevor ich das Wasser zusetzte, kann doch wohl kaum einen wesentlichen Unterschied machen.

Aber die gesamte Arbeit Kopps muß dann auf einem Irrtume beruhen. Es geht aus seiner Abhandlung nicht her-

vor, ob er seine Verbindungen auf eine andere Weise auf Brom geprüft hat, als einfach dadurch, daß er untersuchte, ob bei dem letzten Kochen mit weingeistigem Kali mehr Bromkalium sich bildete; aber dieses ist, wie ich erfahren habe, nicht genügend; ganz bromfrei läßt sich die Verbindung nicht darstellen. Kopp sagt, daß „alle drei Verbindungen" braun wurden, bevor sie schmolzen; dieses ist mit Dehydrocinchonin nicht der Fall, wenn es rein ist, sondern wenn es noch Monobromcinchonin enthält. Dieses könnte also darauf hindeuten, daß seine Verbindungen bromhaltig gewesen sind, und in dem Falle ist es begreiflich, daß er eine höhere Äquivalentzahl als die des Dehydrocinchonins bekommt. Im Übrigen gibt Kopp an, daß der Schmelzpunkt für „Monoxycinchonin" bei 205°, für „$1^1/_2$-Oxycinchonin" bei 208° und für „Dioxycinchonin" bei 220° liegt. Wenigstens für die beiden ersten Verbindungen ist die Abweichung von dem Schmelzpunkt des Dehydrocinchonins, 203°, keine sehr erhebliche.

Es giebt noch eine weitere Tatsache, welche darauf hindeutet, daß Kopp in Wirklichkeit ein und denselben Stoff vor sich gehabt hat. Diese liegt in seinen Bestimmungen des Drehungsvermögens der betreffenden Stoffe, welches für die Monoxy- und die Dioxyverbindung ganz gleich ist. Für das $1^1/_2$-Oxycinchonin ist dasselbe allerdings verschieden; aber hier sind denn auch anderseits die angegebenen Doppelbestimmungen dermaßen variierend, daß ein weiterer Versuch nötig ist, und zwar mit einer größeren Stoffmenge als die verwendete, welche zu klein ist, $p = 0{,}4418$ g.

Wenn nun die Verbindungen bromhaltig gewesen sind, so könnte dies erklären, wie es kommt, daß Kopps Bestimmungen von Platin in den Platindoppelsalzen mit den von ihm angenommenen irrigen Oxyverbindungen übereinstimmen. Zu bemerken ist jedoch auch, daß es nicht immer leicht ist, die Platindoppelsalze rein darzustellen, wenn man dieselben, wie dies hier geschieht, als „flockige, kaum in Wasser, nicht in Weingeist und Äther lösliche Niederschläge" erhält.

Ein weiterer Beweis für die angegebene Zusammensetzung der Verbindungen müßte aus den angeführten Elementaranalysen hervorgehen. Untersuchen wir jedoch die aus diesen sich ergebenden Zahlengrößen, so begegnet uns die allerdings

überraschende Erscheinung, daß die berechneten Gehalte ganz verkehrt aufgeführt sind. Der berechnete Gehalt für Stickstoff wird für Monoxycinchonin zu 6,07 %, für $1^1/_2$-Oxycinchonin zu 6,48 % und für Bioxycinchonin zu 6,07 % angegeben; beim Nachrechnen findet man aber, daß die (für Kopps Formeln) richtigen Zahlen 8,61 %, 8,43 % bezw. 8,24 % sind.

Noch sonderbarer ist es jedoch, daß die von Kopp gefundenen Zahlen nichtsdestoweniger mit den (unrichtig) berechneten vollkommen stimmen. Dieselben sind für die erste Verbindung 6,17 % und 6,17 %, für die zweite 6,52 % und 6,52 %, und für die dritte 5,96 %.

Für das $1^1/_2$-Oxycinchonin macht sich bei der Aufführung des berechneten Kohlenstoffgehaltes eine ähnliche Merkwürdigkeit bemerkbar. Derselbe ist zu 75,94 % angegeben, beträgt aber nach der angeführten Formel in Wirklichkeit 72,28 % Die gefundenen Zahlen 75,61 % und 75,85 % stimmen indes auch hier vollkommen mit dem (unrichtig) berechneten Gehalte. Dieser Kohlenstoffgehalt würde weit besser für das Dehydrocinchonin passen, welches nach der Berechnung 78,08 % Kohlenstoff enthält; denn bei diesen Alkaloïden findet man sehr leicht einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, da man schwierig eine vollständige Verbrennung des stickstoffhaltigen Kohlenstoffes erzielen kann.

Nach dem hier Nachgewiesenen ist aber diesen Analysen — sowie dieser Arbeit überhaupt — gar keine Bedeutung beizulegen, und die drei Oxyverbindungen sind aus der chemischen Literatur zu streichen.

(Schluß folgt.)

Über den Milchsaft von *Asclepias syriaca L.*;

von

J. Marek.

(Schluß.)

IV.

1. Von dem unter III. 3 erwähnten weißen, kompakten Niederschlage, der sich nach längerem Stehen aus der gelben, alkoholischen Flüssigkeit ausscheidet, wurde die Flüssigkeit ausgepreßt, der Rückstand mit der ca. 10fachen Menge 95prozent. Alkohols übergossen, und 12 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht, dann 12 Stunden lang bei 13° stehen gelassen, und nachher filtriert. Von dem gesammelten Niederschlage wurde der Alkohol ausgepreßt und der Rückstand längere Zeit bei 90° getrocknet. Er beträgt ca. 1 % vom Milchsafte. Dieser weißliche, etwas durchscheinende Körper wurde nur mit so viel Äther übergossen, als er gerade zu seiner Lösung brauchte. (Diese Substanz ist ziemlich schwer löslich in Äther.) Die Lösung wurde filtriert und mit ebensoviel Alkohol (wie Äther) versetzt. Da sich in dieser Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen kein Niederschlag bildete, wurde bei möglichst niedriger Temperatur ca. $^1/_6$ der Flüssigkeit abdestilliert (also größtenteils Äther). Nach 12stündigem Stehen — bei gewöhnlicher Temperatur — der übriggebliebenen Flüssigkeit setzten sich an den Wänden des Kolbens würfelförmige, fast farblose Kristalle an, deren Größe und Anzahl mit der Zeit wuchs, sie wurden aber dabei weiß und undurchsichtig. Nach 3wöchentlichem Stehen wurde die Flüssigkeit von den Kristallen abgegossen, diese mit 95prozent. Alkohol gewaschen, 10 Stunden lang im Wasserdampftrockenschrank getrocknet und gewogen. Ihr Gewicht betrug ca. 0,3 % vom Milchsafte. Der Schmelzpunkt dieser Kristalle liegt bei 232°—233°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther-Alkohol kann man dieselben in langen, klaren und farblosen Prismen gewinnen, welche jetzt bei 239°—240° schmelzen.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,10155 g Substanz 0,3052 g CO_2 und 0,1019 g H_2O. [1])
2. 0,10050 g Substanz 0,3017 g CO_2 und 0,1011 g H_2O. [1])
3. 0,10415 g Substanz 0,3134 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
C	81,97	81,95	82,07 %
H	11,22	11,26	11,31 „
O	6,81	6,79	6,62 „ .

Dieser Zusammensetzung entspricht am besten die Formel $C_{32}H_{52}O_2$ (Mol.-Gew. 464,88), aus der man berechnet:

C	81,98 %
H	11,19 „
O	6,83 „ .

2. Das Molekulargewicht dieser Substanz wurde nach der Siedemethode bestimmt.

0,5864 g erhöhten den Siedepunkt von 12,516 g Äther (mit der Siedekonstante 22,1) um 0,225°. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 460,2, was mit dem aus der obigen Formel $C_{32}H_{52}O_2$ berechneten Werte 464,88 gut übereinstimmt.

3. Beim Kochen mit alkoholischem KOH wird diese Substanz verseift. Es entsteht Kaliumacetat (identifiziert durch den Geruch der freien Säure und den des Äthylesters derselben) und die entsprechende, im Wasser unlösliche Hydroxylverbindung.

4. 0,8611 g Substanz gaben nach der Verseifung (Ausfällen und Auswaschen des Reaktionsproduktes mit heißem Wasser, nachher zweistündiges Trocknen im Wasserdampftrockenschrank) 0,7870 g des entsprechenden Hydroxylderivates. Der Verlust an Substanz beträgt also nach der Verseifung 0,0741 g. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht des betreffenden Essigsäureesters mittels der Proportion:

---

[1]) Bei diesen Analysen wurde die Substanz in das Verbrennungsrohr gegeben, dann durch dasselbe ein mäßiger, trockener Luftstrom durchgeführt — wobei der vordere Teil des Rohres erhitzt war — und erst nach einer Stunde die Absorptionsapparate angesetzt.

$$0{,}0741 : 0{,}8611 = 41{,}7\,[1]) : x$$

mit 484,5.

5. Die Esterzahl für diesen Ester wurde zu 115,01 gefunden, woraus man das Molekulargewicht des Esters mit

$$484{,}6 \left(= \frac{55{,}74}{0{,}11501}\right)$$

berechnet.

6. Die durch die Verseifung dieses Esters gewonnene Hydroxylverbindung wird — wie alle in dieser Mitteilung erwähnten Hydroxylverbindungen und deren Ester, insofern sie hart sind — beim Reiben in der Porzellanschale ziemlich stark elektrisch, ebenso deren viele sogar schon beim Verdunsten ihrer alkoholischen oder ätherischen Lösungen.

Die in Rede stehende Hydroxylverbindung schmilzt bei 192°—193°. Sie kristallisiert aus Alkohol-Äther in langen, dünnen, farblosen Prismen, die sich zu Büscheln vereinigen. Durch das Liebermannsche Reagens wird diese Substanz im ersten Moment gelb, um sofort — und durch etwa zehn Minuten lang — prachtvoll karminrot zu werden. Später wird sie violett, dann blau, grün, gelb und nach 24 Stunden farblos. — Mit verdünnter HNO_3 (1:1) gekocht, entsteht ein gelbes Produkt, welches mit Alkalien eine gelbe Lösung gibt.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,1033 g Substanz 0,3202 g CO_2 und 0,1101 g H_2O.
2. 0,10235 g Substanz 0,3168 g CO_2 und 0,1094 g H_2O.
3. 0,10235 g Substanz 0,3164 g CO_2 und 0,1089 g H_2O.

Hieraus folgt diese Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	Berechnet aus $C_{30}H_{50}O$:
C	84,54	84,42	84,31	84,43 %
H	11,93	11,96	11,90	11,82 „
O	3,53	3,62	3,79	3,75 „.

7. Bei der Benzoylierung (Lösen im Benzol, Versetzen mit Benzoylchlorid und zweistündiges Erwärmen auf dem Wasser-

[1]) 41,7 = C_2H_2O; $\underset{|}{R}.C_2H_3O_2 - \underset{|}{R}.OH = C_2H_2O$.

bade) resultiert ein bei 229°—230° schmelzender Benzoësäureester, der aus Benzol und Äther-Alkohol in ziemlich großen, farblosen Prismen kristallisiert. Dieser Ester ist in Äther und Alkohol sehr schwer, im Benzol dagegen leicht löslich.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,10685 g Substanz 0,3280 g CO_2 und 0,1000 g H_2O.
2. 0,10410 g Substanz 0,3193 g CO_2 und 0,0968 g H_2O.

Hieraus findet man nachstehende Zusammensetzung:

			Berechnet aus $C_{30}H_{49}.CO_2.C_6H_5$:
C	83,72	83,65	83,71 %
H	10,47	10,40	10,26 „
O	5,81	5,95	6,03 „.

Nach allem dem ist also der unter IV. 1 erwähnte Bestandteil des Milchsaftes ein fast reiner Essigsäureester von der rationellen Formel $C_{30}H_{49}.C_2H_3O_2$.

8. Aus dem bei IV. 1 erhaltenen gelben, alkoholischen Filtrate wurde durch einmalige fraktionierte Fällung hauptsächlich die unter IV. 12 a bezw. IV. 13 zu beschreibende Substanz nebst geringer Menge eines in 95 prozent. Alkohol leicht löslichen Körpers isoliert.

Diese in Alkohol leicht lösliche Substanz wurde im Vakuum (260 mm) mittels Wasserbades erhitzt (6 Stunden lang). Es resultierte eine gelbe, durchsichtige, harzartige Substanz, welche bei 71°—75° schmilzt.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,10325 g Substanz 0,2972 g CO_2 und 0,1011 g H_2O.
2. 0,10515 g Substanz 0,3032 g CO_2 und 0,1031 g H_2O.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	1.	2.
C	78,50	78,64 %
H	10,95	10,97 „
. . . .	10,55	10,40 „.

Dieser Zusammensetzung könnte die Formel $C_{29}H_{48}O_3$ (Mol.-Gew. 441,03) oder $C_{30}H_{50}O_3$ (Mol.-Gew. 454,94) entsprechen, denn aus diesen berechnet sich

	für $C_{29}H_{48}O_3$:	für $C_{30}H_{50}O_3$:
C	78,31	78,54 %
H	10,88	10,99 „
O	10,81	10,47 „.

9. Wird dieser Körper mit alkoholischem KOH gekocht, so entsteht **Kaliumacetat** (wenig), **Kaliumbutyrat** und eine in Wasser unlösliche **Hydroxylverbindung.**

Die **Esterzahl** wurde zu 124,58 gefunden, woraus man das Molekulargewicht dieser Substanz zu 447,4 $\left(=\frac{55,74}{0,12458}\right)$ berechnet.

10. 0,7606 g dieses Esters wurden mittels alkoholischem KOH verseift, aus der Verseifungsflüssigkeit das Hydroxylderivat mittels sehr verdünnter Salzsäure gefällt (wird sie bloß mit Wasser versetzt, so entsteht eine milchige Flüssigkeit, aus der sich sehr lange kein Niederschlag ausscheidet), dann gewaschen und 2 Stunden lang im Wasserdampftrockenschrank getrocknet. Der harzartige, gelbe durchsichtige Rückstand wog:

a) 0,6518 g b) nach weiterem 6 stündigen Trocknen 0,6406 g
c) „ „ 7 „ „ 0,6374 g
d) „ „ 12 „ „ 0,6349 g
e) „ „ 10 „ „ 0,6332 g und
f) „ „ 9 „ „ 0,6322 g.

(Weiter wurde das Trocknen, bezw. Erhitzen, nicht fortgesetzt.)

Diese Substanz verlor also nach 44 stündigem Trocknen 2,58 % ihres Gewichtes (nach dem ersten 2 stündigen Trocknen). Dieser Verlust wird wahrscheinlich von einer fremden, flüchtigen Substanz herrühren, wenngleich auch eine teilweise Zersetzung nicht ausgeschlossen ist. Hätte man es hier mit einem reinen Buttersäureester zu tun, so würde man mittels der üblichen Proportion aus a) ein Molekulargewicht von 486, bezw. aus b) ein solches von 411,8 berechnen.

11. Diese Substanz (IV. 10 f) schmilzt bei 87°—90°. Sie

wird durch das Liebermannsche Reagens zuerst gelb, dann orange, kirschrot (am längsten), grün und zuletzt gelb.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,10295 g Substanz 0,3036 g CO_2 und 0,1024 g H_2O.[1])
2. 0,10140 g Substanz 0,2990 g CO_2 und 0,1003 g H_2O.[1])

Hieraus findet man folgende Zusammensetzung:

			Berechnet für	
	1.	2.	$C_{15}H_{42}O_2$:	$C_{20}H_{44}O_2$:
C	80,43	80,42	79,88	80,34 %
H	11,13	11,06	11.28	11,41 „
O	8,44	8,52	8,84	8,25 „.

Wie man also sieht, stimmt diese Zusammensetzung mit der — aus den unter IV. 8 angeführten Formeln $C_{29}H_{48}O_3$ bezw. $C_{30}H_{50}O_3$ — berechneten nicht überein, was auch nicht zu erwarten war, a) weil die Muttersubstanz unter IV. 8 ein Gemenge von Essig- und Buttersäureestern ist (vergl. IV. 9), und b) weil es sehr wahrscheinlich ist, daß die analysierte Substanz (IV. 10 f) nicht die ursprüngliche — wenn auch event. unreine — Hydroxylverbindung vorstellt (vergl. IV. 10).

---

12. Der Hauptbestandteil des in Wasser unlöslichen Teiles des Milchsaftes, also der unter III. 2 erwähnte schneeweiße Niederschlag (ca. 5 %) wurde mit so viel Äther übergossen, daß er sich darin gerade löste. Diese Lösung wurde einer fraktionierten Fällung unterworfen, und zwar indem man nach und nach 95 prozent. Alkohol zusetzte, dann den Äther sukzessive abdestillierte und zuletzt nach und nach Wasser zusetzte. Die erhaltenen Fraktionen wurden mit kaltem 95 prozent. Alkohol, bezw. mit kaltem Äther gereinigt. Auf diese Weise erhielt ich hauptsächlich zwei Körper:

a) Einen schneeweißen leichten Körper (ca. 4 %), der in kaltem Alkohol sehr schwer (in siedendem nur zu ca. 6 %), in Äther, Benzol, Nitrobenzol, Anilin, Toluol, Xylol, Terpentinöl und in heißer Eisessigsäure aber leicht löslich ist. —

---

[1]) Siehe Fußnote 450.

Aus Äther kristallisiert dieser Körper in weißen, blumenkohlähnlichen Aggregaten; bei sehr langsamer Kristallisation aus seiner verdünnten ätherischen Lösung erhält man weiße, feinstrahlige, astförmig verzweigte, von einem Zentrum ausgehende Kristalle.

b) Einen — nach dem Trocknen im Vakuum unter Erhitzung auf dem Wasserbade — gelblichen, amorphen, durchsichtigen harzartigen Körper (ca. 1 %), der in kaltem 95 prozent. Alkohol ziemlich löslich ist. Aus seiner ätherischen Lösung kristallisiert er nicht.

13. Der Körper unter IV. 12 a schmilzt bei 215°—216°.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,12580 g Substanz 0,3778 g CO_2 und 0,1262 g H_2O.[1])
2. 0,10195 g Substanz 0,3065 g CO_2 und 0,1021 g H_2O.[1])
3. 0,10700 g Substanz 0,3217 g CO_2 und 0,1076 g H_2O.[1])

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
C	81,91	81,99	82,00 %
H	11,22	11,20	11,25 „
O	6,87	6,81	6,75 „.

Dieser Zusammensetzung entspricht am besten die Formel $C_{32}H_{52}O_2$ (Mol.-Gew. 464,88), aus der sich berechnet:

C	81,98 %
H	11,19 „
O	6,83 „.

14. Das Molekulargewicht dieser Substanz wurde nach der Siedemethode bestimmt.

0,4708 g, bezw. 0,5275 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 12,532 g, bezw. 15,189 g Äther (mit der Siedekonstante 22,1, bezw. 20,7), um 0,173°, bezw. 0,155°. Daraus berechnet man das Molekulargewicht zu 480, bezw. 466,8, welche Zahlen der aus der obigen Formel $C_{32}H_{52}O_2$ berechneten, 464,88, nahe kommen.

15. Kocht man diesen Körper mit alkoholischem KOH, so wird er verseift. Man gewinnt Kaliumbutyrat (identi-

[1]) Siehe Fußnote 450.

fiziert durch den Geruch der freien Säure und ihres Äthylesters) und eine in Wasser unlösliche Hydroxylverbindung.

Die Esterzahl wurde zu 116,06 gefunden, woraus man das Molekulargewicht des Esters zu 481 $\left(=\frac{55,74}{0,11606}\right)$ berechnet.

16. Aus der Verseifungsflüssigkeit wurde die entstandene Hydroxylverbindung mittels Wassers gefällt, mit sehr verdünnter Salzsäure und zuletzt mit heißem Wasser gewaschen und dann getrocknet (im Wasserdampftrockenschrank).

Dieses Hydroxylderivat ist in Alkohol leichter löslich als sein Buttersäureester. In Äther, Benzol, Toluol, Xylol und in heißer Eisessigsäure löst es sich leicht. Aus ihren ätherischen und alkoholischen Lösungen kristallisiert sie in feinen, weichen, weißen, glänzenden Nadeln, welche bei 180° bis 181° schmelzen. Durch das Liebermannsche Reagens wird diese Substanz zuerst orangerot, dann gelb und nach längerem Stehen farblos. — Mit verdünnter HNO_3 (1:2) gekocht, entsteht ein orangegelbes Nitroprodukt, welches mit wäßrigen Alkalien eine gelbe Lösung gibt.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,10135 g Substanz 0,3133 g CO_2 und 0,1072 g H_2O.
2. 0,10145 g Substanz 0,3134 g CO_2 und 0,1073 g H_2O.
3. 0,10430 g Substanz 0,3226 g CO_2 und 0,1104 g H_2O.

Hieraus findet man folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	Berechnet aus $C_{28}H_{46}O$:
C . . .	84,31	84,25	84,36	84,35 %
H . . .	11,83	11,83	11,84	11,64 „
O . . .	3,86	3,92	3,80	4,01 „.

Somit ist die aus dem obigen (unter IV. 13) Buttersäureester, $C_{28}H_{45} . C_4H_7O_2$, abgeleitete Formel $C_{28}H_{45}OH$ für die entsprechende Hydroxylverbindung richtig, und umgekehrt.

17. Wird dieses Hydroxyd $C_{28}H_{45}OH$ acetyliert (mittels Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat), so ent-

steht ein in Wasser unlösliches Acetylderivat, welches bei 201°—202° schmilzt und aus Äther ähnlich kristallisiert wie der unter IV. 12 a erwähnte Buttersäureester.

Bei der Elementaranalyse dieses Essigsäureesters gaben:

1. 0,1149 g Substanz 0,3441 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.
2. 0,1046 g Substanz 0,3130 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.

Hieraus ergibt sich nachstehende Zusammensetzung:

	1.	2.	Berechnet für $C_{28}H_{45}.C_2H_3O_2$:
C	81,68	81,61	81,75 %
H	11,08	11,15	10,98 „
O	7,24	7,24	7,27 „.

18. Die zuvor erwähnte Hydroxylverbindung $C_{28}H_{45}.OH$ läßt sich nicht nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoylieren. Sie wurde daher wie die vorherigen Hydroxyde in Benzol gelöst, mit Benzoylchlorid versetzt und dann etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, oder man übergießt die Hydroxylverbindung mit so viel Benzoylchlorid, daß sie sich — auf dem Wasserbade erwärmt — gerade darin löst, dann erwärmt man die Lösung noch etwa 1 Stunde lang. — Der erhaltene Benzoësäureester wurde 2 mal aus 98prozent. Alkohol (worin er sich sehr schwer löst) umkristallisiert. Die erhaltenen prismatischen Kristalle sind farblos und schmelzen bei 195°—196°.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,1030 g Substanz 0,3161 g CO_2 und 0,0945 g H_2O.
2. 0,1008 g Substanz 0,3095 g CO_2 und 0,0926 g H_2O.
3. 0,1010 g Substanz 0,3095 g CO_2 und 0,0929 g H_2O.

Hieraus findet man folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	Berechnet für $C_{28}H_{45}.CO_2.C_6H_5$:
C . . .	83,66	83,75	83,53	83,60 %
H . . .	10,26	10,28	10,28	10,03 „
O . . .	6,06	5,97	6,19	6,03 „.

19. Durch die Verseifung (mittels alkoholischem 2n.-KOH) dieses Benzoësäureesters wurde die ursprüngliche Hydroxylverbindung regeneriert, denn ihr Schmelzpunkt wurde jetzt,

wie zuvor (unter IV. 16) bei 180°—181° gefunden (obwohl bei einem späteren Versuch — wo ein $\frac{n}{2}$-alkoholisches KOH verwendet wurde — eine Hydroxylverbindung gewonnen wurde, die bei 162°—163° schmolz).

---

20. Der zweite, unter IV. 12 b erwähnte Körper schmilzt bei 79°—83° (die geschmolzene Masse ist dabei voller Bläschen).

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0,1040 g Substanz 0,3034 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.
2. 0,1024 g Substanz 0,2994 g CO_2 und 0,1023 g H_2O.
3. 0,1006 g Substanz 0,2940 g CO_2 und 0,1005 g H_2O.

Hieraus ergibt sich nachstehende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
C	79,56	79,74	79,70 %
H	11,14	11,17	11,19 „
O	9,30	9,09	9,11 „.

Dieser Zusammensetzung könnte die Formel $C_{34}H_{56}O_8$ (Mol.-Gew. 508,58) oder $C_{35}H_{58}O_8$ (Mol.-Gew. 522,49) entsprechen, denn aus diesen Formeln berechnet sich:

C	79,62	bezw.	79,78 % .
H	11,01	„	11,10 „
O	9,37	„	9,12 „.

21. Die Bestimmung des Molekulargewichtes dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

0,5742 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 12,017 g Äther (mit der Siedekonstante 21,8) um 0,21°. Die Rechnung ergibt dann ein Molekulargewicht von 496.

Wegen Materialmangel konnten keine weiteren Versuche angestellt werden.

V. Zusammenfassung.

Der Milchsaft von *Asclepias syriaca L.* hat — zur Blütezeit derselben — eine Dichte von 1,0278—1,0352. Sein wäßriger Teil wird durch Mikroorganismen zersetzt, wobei sich aus dem Milchsafte eine weiße, käsige Masse ausscheidet. Beim Erwärmen koaguliert der Milchsaft. Wird er mit viel Wasser versetzt, so scheidet sich aus ihm ebenfalls ein weißer, käsiger Niederschlag ab, der beim Zusammenpressen eine etwas zähe Masse bildet.

Der Trockenrückstand des Milchsaftes betrug ca. 17 %. Darin befinden sich ca. 6 % wasserlöslicher und ca. 11 % in Wasser unlöslicher Substanzen, die sich aber bis auf ca. 1 % in Äther lösen. Von den restlichen 10 % entfallen auf den reinen Kautschuk ca. 1,5 % und auf die im kochenden 98 prozent. Alkohol löslichen Substanzen ca. 8,3 %. Die letzteren bestehen hauptsächlich aus zwei Gruppen von Substanzen.

Die eine Gruppe ist in heißem 95 prozent. Alkohol nur wenig löslich, in kaltem (95 prozent. Alkohol) aber fast unlöslich. Die zweite Gruppe enthält Körper, die in heißem, bezw. kaltem 95 prozent. Alkohol ziemlich löslich sind.

In die erste Gruppe gehören hauptsächlich zwei Ester, wovon der eine ein Essigsäure-, der zweite ein Buttersäureester ist. Diesen kommen die rationellen Formeln $C_{30}H_{49}.C_2H_3O_2$ bezw. $C_{28}H_{45}.C_4H_7O_2$ zu.

In die zweite Gruppe gehören auch Ester der Buttersäure (vorwiegend) und der Essigsäure (oder vielleicht zum geringen Teil auch noch Ester anderer Säuren). Diese Ester haben aber eine geringere Zahl Kohlenstoffatome als die der ersten Gruppe. Jene wurden aber in nicht genügend reinem Zustande isoliert. Dennoch ist es ziemlich wahrscheinlich, daß man es hier hauptsächlich mit den Estern von den empirischen Formeln: $C_{28}H_{46}O_2$, $C_{29}H_{48}O_2$, $C_{24}H_{40}O_2$ (bezw. $C_{25}H_{38}O_2$) event. $C_{20}H_{34}O_2$ zu tun hat.

Die sich von all diesen Estern ableitenden Hydroxylderivate scheinen größtenteils unter sich homolog zu sein,

ob sie aber Alkohole oder Phenole sind, konnte bei den gegebenen Umständen noch nicht entschieden werden. Der Umstand, daß diese Hydroxylderivate mit Salpetersäure leicht Nitroverbindungen liefern, läßt schließen, daß man es hier mit aromatischen Hydroxyden zu tun hat. Obwohl diese (Reaktion) und die Liebermannsche Reaktion vermuten lassen, daß es sich hier zugleich auch um Phenole handelt, müssen doch erst weitere Versuche zeigen, inwiefern diese Vermutung zutrifft.

Durch das weitere Studium der Bestandteile des Milchsaftes, welches ich mir vorbehalte, dürfte es mir vielleicht gelingen, mehr Licht in die Entstehungsweise und die Konstitution des Kautschuks zu bringen. Die Ursprungssubstanz desselben befindet sich wahrscheinlich zwischen seinen Begleitern in diesem Milchsafte. Mutmaßlich steht zu ihm in einer nahen Beziehung der unter IV. 1—7 beschriebene (am schwersten lösliche) Ester, $C_{30}H_{49}.C_2H_3O_2$, dessen Radikal $C_{30}H_{49}$ nur ein H-Atom mehr hat, bezw. dessen Hydroxylderivat nur die Elemente eines Mol. H_2O mehr besitzt, als es der Zusammensetzung des Kautschuks entspricht:

$$C_{30}H_{49}.OH—H_2O = C_{30}H_{48} = (C_5H_8)_6.$$

Was die Benennung anbelangt, so nahm ich für jetzt davon Abstand, die isolierten Substanzen mit Namen zu belegen. Später, wenn ich die Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile werde genau ermitteln können, werde ich für das niedrigste Hydroxyd, wenn dies ein Alkohol ist, den Namen „*Asclepiol*“, wenn dies aber ein Phenol sein wird, den Namen „*Asclepol*“ in Vorschlag bringen. Die Namen für die übrigen Bestandteile und deren Derivate werden sich dann wohl auf die übliche Art vom „*Asclepiol*“ bezw. „*Asclepol*“ ableiten lassen.

Sobald es mir die Zeit erlauben wird und ich über die erforderlichen Behelfe verfügen werde, werde ich die Untersuchung des genannten Milchsaftes fortsetzen (wobei ich größere Quantitäten desselben in Arbeit nehmen werde), um die nötigen Ergänzungen und Aufklärungen nachzutragen.

VI. Schlußbemerkungen.

Um Verunreinigungen vorzubeugen, wurde bei allen Operationen die Berührung des Milchsaftes und der dazu verwendeten Reagentien mit Kautschuk oder Kork vermieden, und zwar dadurch, daß ich meist nur Geräte mit Glasschliffen benutzte.

Bei der Elementaranalyse bediente ich mich des Sauerstoffgases und des Kupferoxydes. Statt des gewöhnlichen Kupferoxydes verwendete ich Kupferdrahtnetzrollen, die etwas federnd in das Rohr geschoben, dann erhitzt und mittels Sauerstoffgases oxydiert wurden. Auf diese Weise wird das Rohr sehr geschont, denn die Rollen drücken nicht — wie das beim gewöhnlichen Kupferoxyd der Fall ist — nur auf die untere Fläche des Rohres (welches dadurch sehr bald deformiert und von den Kupferoxydkörnern fast durchlöchert wird), sondern ziemlich gleichmäßig auf die ganze diesbezügliche Fläche, wodurch es möglich war, daß dasselbe Rohr schon bei 150 Verbrennungen verwendet wurde und sich noch immer in gutem Zustande befindet. Das Rohr wurde in eine Rinne von Asbestpapier gelegt und nur bis zur Rotglut (bei gedämpftem Tageslicht betrachtet) erhitzt. Das dazu verwendete Rohr — aus Jenaer Glase — wurde zu einer etwas nach abwärts gebogenen, ca. 3—4 mm weiten Spitze ausgezogen, die nur ganz lose mit Tressensilber gefüllt wurde, um auf diese Weise zu verhindern, daß sich in der Spitze zu viel Wasser kondensiert, denn die durch das Silber von der erhitzten Kupferoxydrolle abgeleitete Wärme genügt zur Entfernung des Wassers während der Verbrennung. Der Verbindungskautschuk erhitzt sich dabei dennoch nicht merklich. —

Zur Absorption des Wassers verwende ich das gebräuchliche, aber etwas abgeänderte U-Rohr mit $CaCl_2$- und H_2SO_4-Füllung. — Zur Absorption der Kohlensäure bediente ich mich eines Apparates, der aus drei miteinander kurz verbundenen senkrechten Röhrchen besteht. Die erste Röhre ist der Hugershoffschen Gaswaschflasche mit Flachspirale nachgebildet und mit 10 ccm KOH (2:3) gefüllt (nach je 3 Analysen wurde sie frisch gefüllt). Die zweite Röhre enthielt

Natronkalk und die dritte mit H_2SO_4 getränkte Bimssteinstücke oder Glaswolle.

Der Wasserabsorptions- wie der Kohlensäureabsorptionsapparat sind mit Glashähnen versehen. —

Die Verbrennungen der in dieser Mitteilung erwähnten Substanzen mußten sehr langsam und vorsichtig ausgeführt werden, da sonst — in der Verbrennungsröhre — sehr leicht Explosionen entstehen, welche bekanntlich die Analysenresultate mehr oder weniger alterieren. Dies wird vielleicht hauptsächlich der Grund sein, warum C. List[1]) für sein durch wiederholte Behandlung mit Äther (wodurch wohl der meiste Kautschuk entfernt war) erhaltenes „*Asclepion*“ zu niedrige Werte für C und H gefunden hat, nämlich:

C	74,76 bezw.	74,43 %
H	10,86 „	10,55 „ .

Denn wenn dieses „*Asclepion*“ — nach meinen Untersuchungen — auch ein Gemenge ist, so hat doch kein Bestandteil desselben weniger als 78,5 % Kohlenstoff und weniger als 10,91 % Wasserstoff.

Alle Berechnungen der Elementaranalysen beziehen sich auf H = 1, C = 11,91, O = 15,88. Der Prozentgehalt an C und H wurde dann nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\% \text{ C} = \frac{\text{gefundene } CO_2 \times 1191{,}0}{\text{Substanz} \times 43{,}67} = \frac{\text{gefundene } CO_2 \times 300}{\text{Substanz} \times 11}$$

$$\% \text{ H} = \frac{\text{gefundenes } H_2O \times 200}{\text{Substanz} \times 17{,}88} = \frac{\text{gefundenes } H_2O \times 1118{,}58}{\text{Substanz}}.$$

Für die Schmelzpunktbestimmungen verwendete ich den — bis jetzt besten — Apparat nach Roth und ca. 1 mm weite Kapillarröhrchen, die mit der zu untersuchenden Substanz nur ca. 1 mm hoch gefüllt wurden.

Die Bestimmungen des Molekulargewichtes wurden nach der Siedemethode mit dem Beckmannschen Siedeapparat (Modell 1891) ausgeführt. —

[1]) Ann. Chem. 69, 128.

Die Ermittelung der Esterzahl geschah so, daß die betreffende Substanz mit $\frac{n}{2}$-alkoholischem KOH ca. 1 Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht, dann das freie KOH mittels $\frac{n}{2}$-Salzsäure, unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator, zurücktitriert wurde.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Königl. Bau- und Gewerbeschule in Agram (Zagreb) ausgeführt.

Agram (in Kroatien), 24. Juli 1903.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

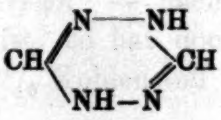
22. Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

III. Abhandlung: Dihydrotetrazine.

Nur am Kohlenstoff substituierte Abkömmlinge des s-Dihydrotetrazins[1])



sind zuerst von Pinner[2]) dargestellt worden. Dieser hat s-Diphenyldihydrotetrazin aus v-Diphenyldihydrotetrazin, welches durch Einwirkung eines Überschusses von Hydrazin auf Benzimidoäther entsteht, durch Kochen mit 25 prozent. Salzsäure erhalten (neben Diphenylfurodiazol):

v-Diphenyldihydrotetrazin s-Diphenyldihydrotetrazin.

Es ist dies eine allgemeine Darstellungsweise der nur am Kohlenstoff substituierten s-Dihydrotetrazine, und Pinner hat entsprechend s-Ditolyldihydrotetrazin, s-Dibenzyldihydrotetrazin, s-Difuryldihydrotetrazin gewonnen.

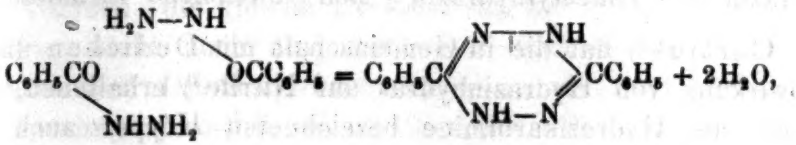
Ich erhielt ein mit dem Pinnerschen C-Diphenyl-s-

---

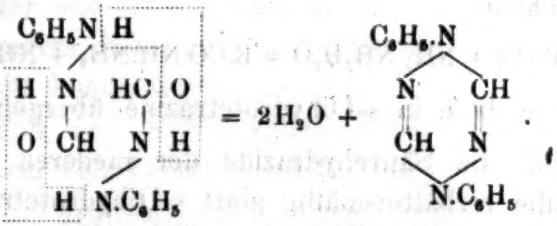
[1]) Vergl. Ber. 33, 69 (1900).

[2]) Ber. 27, 1004 (1894); Ann. Chem. 297, 237 (1897).

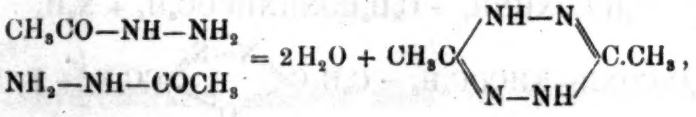
dihydrotetrazin identisches Produkt beim Erhitzen von Benzhydrazid auf höhere Temperatur[1]) im Sinne der Gleichung



ein Vorgang, welcher der von Pellizzari[2]) entdeckten Darstellungsmethode von N-Diphenyl-s-dihydrotetrazin aus Formylphenylhydrazin entspricht.



In Verallgemeinerung dieser von ihm gefundenen Reaktion zeigte dann Pellizzari[3]), daß Acethydrazid beim Erhitzen auf 180°—190° in C-Dimethyl-s-dihydrotetrazin, oder, wie er es nennt, Dimethyltetrazolin übergeht:



daß ferner Diformhydrazid und Diacethydrazid Diformyl-s-dihydrotetrazin und Diacetyldimethyl-s-dihydrotetrazin bezw. deren Verseifungsprodukte liefern:

$$2\,CHO.NH.NH.COH = 2\,H_2O + (CHO)_2N_4C_2H_2$$
Diformylhydrazin — Diformyltetrazolin

$$2\,CH_3CO.NH.NH.CO.CH_3 = 2\,H_2O + (CH_3CO)_2N_4C_2(CH_3)_2$$
Diacetylhydrazin — Diacetyldimethyltetrazolin.

[1]) Chem. Zeitg. 1898, 1049; Sitzungsbericht der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg; Stollé, Studien mit Hydrazin, Habilitationsschrift, Heidelberg 1899.

[2]) Gazz. chim. 26, II, 430 (1896).

[3]) Centralbl. 1899, I, 1240.

Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß im Gegensatz zu den anderen sek. symm. Säurehydraziden, Diformylhydrazin und Diacetylhydrazin[1]) sich abweichend verhalten.

Curtius[2]) hat die in Gemeinschaft mit Dedichen durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitrile[3]) erhaltenen, zunächst als Hydrazikarbimine bezeichneten Körper auch als s-Dihydrotetrazine erkannt. Dedichen[4]), der diese Synthese dann in neuerer Zeit weiter ausgearbeitet hat, nimmt wohl mit Recht an, daß die Nitrile zunächst Verseifung erleiden und unter Austritt von Ammoniak mit dem Hydrazin Säurehydrazide bilden,

$$R.CN + NH_2.NH_2H_2O = R.CO.NH.NH_2 + NH_3,$$

welch letztere dann in s-Dihydrotetrazine übergehen.

Während die Säurehydrazide der niederen Glieder der Fettsäurereihe verhältnismäßig glatt s-Dihydrotetrazine liefern — Buttersäurehydrazid liefert beim Erhitzen auf 180° in etwa 80 prozent. Ausbeute C-Dipropyl-s-dihydrotetrazin[5]), entsteht beim Erhitzen von Benzhydrazid auf 200°—250° neben C-Diphenyl-s-dihydrotetrazin Dibenzhydrazid, Diphenylfurodiazol und Diphenylpyrrodiazol:

$$2\,C_6H_5CONHNH_2 = C_6H_5CONHNHCOC_6H_5 + N_2H_4$$

$$C_6H_5CONH{-}NHCOC_6H_5 = C_6H_5C\overset{N-N}{\underset{O}{\diagdown\!\diagup}}CC_6H_5 + H_2O.$$

Diphenylpyrro-(bb$_1$)-diazol

$$C_6H_5C\overset{N-N}{\underset{NH}{\diagdown\!\diagup}}CC_6H_5$$

ist wohl aus zunächst gebildetem C-Diphenyl-s-dihydrotetrazin

---

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 132 (1903).

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 272 (1895).

[3]) Das. 50, 253 (1894).

[4]) Neue Synthesen in der Tetrazin- und Triazolgruppe von Georg Dedichen. Christiania. In Kommission bei Jakob Dybwod (1902).

[5]) Zinsser, „Über die Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure und α-Naphtoësäure in heterocyklische Verbindungen". Dissert. Heidelberg 1901.

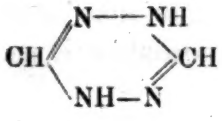
entstanden. Pinner[1]) hat letzteres durch Einwirkung von salpetriger Säure in Diphenylpyrro-(bb$_1$)-diazol übergeführt; der Versuch, die gleiche Umwandlung nur durch Erhitzen zu erzielen, steht noch aus, doch hat Herr Schätzlein festgestellt, daß Diundecyl-s-dihydrotetrazin bei der Destillation in Diundecylpyrro-(bb$_1$)-diazol übergeht. Es gilt also bei der Darstellung der s-Dihydrotetrazine aus den Säurehydraziden möglichst die geeignete Temperatur zu treffen.

Andererseits werden die ersteren gelegentlich als Nebenprodukte[2]) bei der Darstellung der primären Säurehydrazide aus Säureester und Hydrazinhydrat erhalten, indem diese sich schon, besonders bei etwas gesteigerter Temperatur, unter Wasseraustritt kondensieren.

Hantzsch und Silberrad[3]) stellten den Grundkörper durch Erhitzen von Formylhydrazin dar,

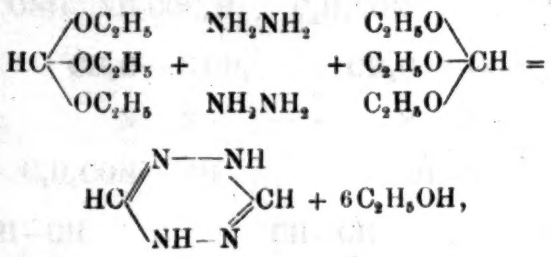
$$2\,CHO.NH.NH_2 = C_2H_4N_4 + 2\,H_2O,$$

nachdem sie nachgewiesen hatten, daß in dem Trimethintriazimid von Curtius und Lang[4]) symmetrisches Ń-Dihydrotetrazin



vorliegt.

s-Dihydrotetrazin entsteht auch aus Orthoameisensäureester und Hydrazinhydrat im Rohr bei 120°.



[1]) Ann. Chem. **297**, 221.

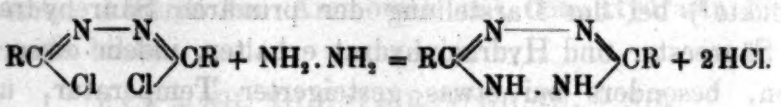
[2]) Herm. Hille, Über das primäre und sekundäre symmetrische Hydrazid der Propionsäure und Valeriansäure. Diss. Heidelberg 1900.

[3]) Ber. **33**, 58 (1900); vergl. auch Ruhemann und Stapelton, Trans. Chem. Soc. **1899**, S. 1131 u. Pellizzari, Centralbl. **1899**, I, 1240.

[4]) Dies. Journ. [2] **38**, 531 (1888).

und wurde in Form seines salzsauren Salzes vom Schmelzpunkt 151° identifiziert. Sym. N-Dihydrotetrazin liefert, in schwach saurer Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, ein Kondensationsprodukt vom Schmelzp. 170°

o-Dihydrotetrazine werden nach der schon erwähnten Methode von Pinner, dann auch durch Einwirkung von Hydrazin auf Thiamide[1]) erhalten. Sie entstehen ferner beim Erhitzen von Säureazichloriden mit Hydrazinhydrat in ätherischer oder alkoholischer Lösung.



[1]) Junghahn, Ber. 31, 312 (1898).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

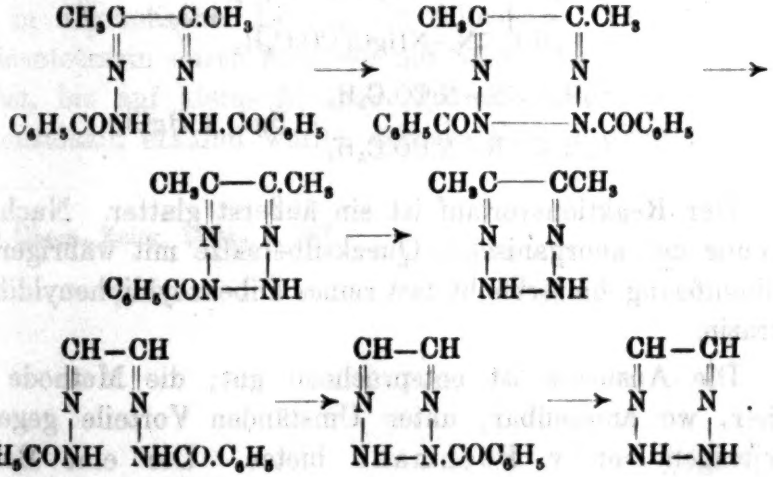
23. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

R. Stollé.

IV. Abhandlung: Osotetrazine.

von Pechmann hat seine Methode zur Darstellung von Osotetrazinen[1]) durch Oxydation von Osazonen auch auf das Dibenzoylosazon des Diacetyls[2]) und das Glyoxalbenzoylosazon[3]) ausgedehnt und durch Oxydation in alkalischer Lösung mittels Ferricyankalium Dimethyldibenzoylosotetrazin und im zweiten Fall unter Abspaltung einer Benzoylgruppe Benzoylosotetrazin erhalten, aus denen er dann leicht Dimethylosotetrazin und den Grundkörper, das Osotetrazin selbst gewinnen konnte.

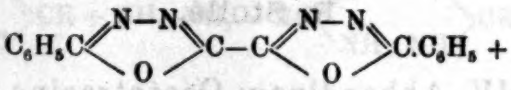


[1]) Ber. 21, 2751 (1888). [2]) Ber. 33, 644 (1900).

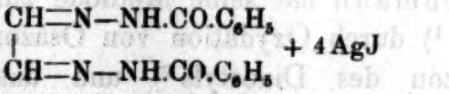
[3]) Chem. Zeitg. 1901, I, 267. Sitzungsbericht der Tübinger Chemischen Gesellschaft.

Versuche, durch Einwirkung von Jod auf die Metallverbindungen der Säurehydrazone eine Verkettung zweier Stickstoffatome zu erzielen — die Ed. Münch[1]) auf meine Veranlassung unternahm — hatten, entgegen der Erwartung, Furo-(bb$_1$)-diazolabkömmlinge[2]) ergeben, ebenso hatte Glyoxaldibenzoylosazonsilber Diphenyldifurodiazol geliefert.

Glyoxaldibenzoylosazonsilber

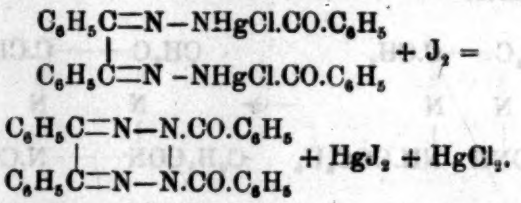


Diphenyldifurodiazol



Glyoxaldibenzoylosazon.

Ein entsprechender Reaktionsverlauf war für die Dibenzoylosazone der Diketone ausgeschlossen und Jod bewirkte bei den Metallverbindungen des Benzildibenzoylosazons Ringschluß unter Bildung des Dibenzoyldiphenylosotetrazins:



Der Reaktionsverlauf ist ein äußerst glatter. Nach Entfernung der anorganischen Quecksilbersalze mit wäßriger Jodkaliumlösung hinterbleibt fast reines Dibenzoyldiphenyldihydrotetrazin.

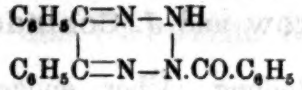
Die Ausbeute ist entsprechend gut; die Methode kann daher, wo anwendbar, unter Umständen Vorteile gegenüber derjenigen von v. Pechmann bieten. Die eine Benzoyl-

---

[1]) Ed. Münch, Über die Metallverbindungen der Aldehyd- und Keton-Kondensationsprodukte der Säurehydrazide. Diss. Heidelberg 1903.

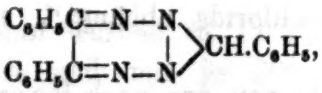
[2]) Dies Journ. [2] 68, 138 (1903).

gruppe wird durch Kochen mit wäßrig alkoholischer Salzsäure verhältnismäßig leicht, die zweite erst nach mehrtägigem Erhitzen mit konzentrierter Säure abgespalten. Das Wasserstoffatom des Monobenzoyldiphenylosotetrazins



ist durch Metalle ersetzbar.

Diphenylosotetrazin liefert mit Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt,



welches im Gegensatz zu dem „leicht spaltbaren Benzaldimethylosotetrazin“[1]) außerordentlich beständig ist.

Diphenylosotetrazin zeigt nur schwach basische Eigenschaften, indem das durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung gewonnene salzsaure Salz schon beim Behandeln mit Wasser zerfällt. Bromwasser spaltet Diphenylosotetrazin in Stickstoff und Tolandibromid, während salpetrige Säure und Amylnitrit dasselbe in Diphenylosotriazol überführen, Reaktionen, welche denen des Dimethylosotetrazins entsprechen.

Diphenylosotetrazin liefert mit Natriumäthylat und Silbernitrat in alkoholischer Lösung ein Silbersalz. Versuche, Diphenylosotetrazin durch Erhitzen mit Säuren zu spalten, haben zunächst, bis auf kleine Mengen Hydrazin, welches in Form von Benzalazin erkannt wurde, faßbare Körper nicht ergeben.

---

[1]) Chem. Zeitg. 1901, I, 267.

Berichtigung;

von

J. Kondakow und J. Schindelmeiser.

In unserer Mitteilung „Über einige Fenchylderivate“[1]) haben sich folgende Druckfehler eingeschlichen.

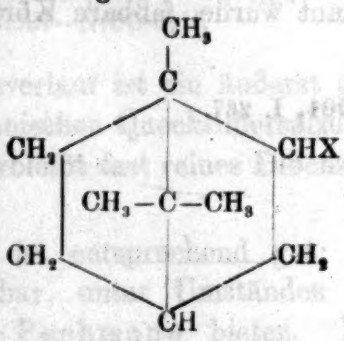
Auf Seite 110 ist gesagt, daß das Defizit an Brom und die leichte Zersetzbarkeit des Bromprodukts von einer Beimengung des „Monochlorids abhängt“, soll heißen Monobromids.

Carvestren wurde von uns nach Baeyer aus dem Caron durch das Carylamin erhalten, nicht aber aus dem „Carvon“ und „Carvylamin“, wie an einigen Stellen gedruckt steht.

Auf Seite 112 ist für die Molekularrefraktion des Carvestrens berechnet die Zahl $C_{10}H_{16}$ F² 41,44 (45,24) anstatt 45,24.

Auf Seite 117 werden die Dibromide aus dem Borneol und Isoborneol überhaupt als „Dihaloïdterpenderivate“ zusammengefaßt, daher sind die Worte „und Dijodid“ überflüssig. Auf derselben Seite ist am Ende der zweiten Fußnote das Wort „Phenylalkohol“ durch Fenchylalkohol zu ersetzen.

Auf Seite 118 (erste Zeile) ist die Bezeichnung „das kristallinische“ durch nicht kristallinische zu ersetzen, und den beiden Formeln der Fenchyl- und Bornylderivate ist noch die dritte hinzuzufügen:



[1]) Dies. Journ. [2] 68, 105 (1903).

Über das Verhalten der drei Aminophenole gegen das Carosche Reagens;

von

Eug. Bamberger und M. Czerkis.

I. Oxydation des Orthoaminophenols.

60 g Aminophenol wurden in 12 Portionen zu je 5 g in 1200 g Äther gelöst und mit je 200—220 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (= 1,6 g aktivem Sauerstoff) drei Minuten lang bei 14°—18° durchgeschüttelt. Die von der ätherischen Schicht (I) getrennte Lösung blieb 24 Stunden lang sich selbst überlassen, um alsdann von den inzwischen abgesetzten Kristallen' *K* filtriert und nochmals erschöpfend ausgeäthert zu werden (Extrakt II).

I, unter Anwendung einer Bredtschen Kolonne bei ziemlich niederer Temperatur vom Äther befreit, hinterließ 27 g eines schwarzbraunen Rückstandes, dessen stechender Geruch sich mit kaltem Petroläther extrahieren ließ. Die grasgrün gefärbte petrolätherische Lösung wurde auf etwa 10 ccm eingeengt, 20 Stunden lang an einem kühlen Ort aufbewahrt, von einigen inzwischen abgeschiedenen roten Kriställchen (*R*) filtriert, wieder 20 Stunden lang sich selbst überlassen (während welcher Zeit sich ganz wenig o-Nitrophenol absetzte) und vollständig eingedunstet. Das rückständige braune Öl besaß einen äußerst scharfen, zu Tränen reizenden Geruch und enthielt eine Substanz (wahrscheinlich einen C-Nitrosokörper), die sich mit Ätherdämpfen verflüchtigen ließ und organischen Medien eine grasgrüne Farbe erteilte. Zur genaueren Untersuchung gebrach es leider an Material. Das erwartete o-Nitrosophenol lag nicht vor, denn jenes braune Öl ergab, mit Anilin kondensiert, eine von Bambergers Orthooxyazobenzol[1]) verschiedene Substanz.

Der nach der Extraktion mit kaltem Petroläther hinter-

[1]) Ber. 33, 1950 (1900).

bliebene schwarzbraune Rückstand enthielt große Mengen unangegriffenes Orthoaminophenol, ferner einen in verdünnter Salzsäure unlöslichen und daher leicht abtrennbaren, mit dem schon erwähnten *R* identischen Stoff, dessen Natur wegen Materialmangel unaufgeklärt bleiben mußte. Er kristallisiert aus erkaltendem Ligroïn in rubinroten, diamantglänzenden, stark lichtbrechenden Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt[1]) 156,5°, löst sich in heißem Ligroïn mit gelber, in Alkohol mit roter Farbe, ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, äußerst wenig mit Dampf flüchtig, wird von Ätzlaugen leicht mit gelber Farbe aufgenommen, und liefert mit Zink, Salzsäure und etwas Alkohol reduziert eine (gegenüber Eisenchlorid und salpetriger Säure) die Reaktionen des Orthoaminophenols zeigende Lösung. Wir hatten gerade genug, um folgende, mit allem Vorbehalt mitgeteilte Analyse ausführen zu können.

1. 0,1762 g gaben 0,3382 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
2. 0,1081 g gaben 13 ccm N bei 16° und 723 mm.

C = 52,35 H = 3,97 N = 13,31 %.

K stellt eine schwarzbraune, mit gelben Nadeln durchsetzte Masse dar, welcher durch Dampfdestillation 5 g reines *Orthonitrophenol* vom Schmelzp. 44°—45° entzogen werden können. Das Dampfunflüchtige enthält eine in englischer Schwefelsäure mit indigblauer Farbe lösliche, vielleicht mit Seidls Triphendioxazin[2]) identische Substanz.

Extrakt II hinterließ 7 g eines an Wasserdampf weitere 1,8 g reines Orthonitrophenol abgebenden Rückstandes.

II. Oxydation des Metaaminophenols.

40 g m-Aminophenol wurden in 1100 ccm warmem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 1500 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (13,5 g aktivem Sauerstoff) versetzt. Die Lösung färbte sich unter Gasentwicklung braun und trübte sich nach wenigen Minuten. Sie

[1]) Sämtliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

[2]) Ber. 23, 182 (1890).

blieb 40 Stunden lang im Eisschrank stehen, wurde dann von einem dunkeln Niederschlag *X* (nach gründlichem Auswaschen 20 g betragend) abfiltriert, erst 5 mal mit der Hand (Extrakt I) und zum Schluß noch eine Woche lang mit dem Hagemannschen Apparat ausgeäthert (Extrakt II). Die schließlich verbleibende Lösung lieferte, mit Pottasche neutralisiert, zur Trockne eingedampft und im „Soxhlet" mit siedendem Xylol extrahiert, 7 g unangegriffenes m-Aminophenol.

X wurde unter Rückfluß zweimal mit je 1500 ccm Wasser während 3 Stunden ausgekocht und so von einer humusartigen, in Natronlauge mit dunkelbrauner Farbe löslichen, beim Ansäuern in amorphen Flocken wieder ausfallenden Säure befreit. Das Filtrat gab an Äther 6,2 g einer eigenartig riechenden, von wenig Öl durchsetzten kristallinischen Materie ab, welche der Dampfdestillation unterworfen wurde. Das Destillat rötete fuchsinschweflige Säure, reduzierte Silbernitrat und ergab auf Zusatz von salzsaurem Paranitrophenylhydrazin eine kristallinische Fällung (2 g); sie nahm, aus wenig Alkohol umgelöst, die Form hell orangegelber, feiner, bei 128,5° schmelzender Nadeln an und kennzeichnete sich dadurch als p-Nitrophenylhydrazon des *Acetaldehyds*. Direkter Vergleich mit einem Sammlungspräparat und das Ergebnis der Analyse:

1. 0,1748 g gaben 0,3447 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.
2. 0,09 g gaben 19 ccm N bei 16° und 723 mm.

Berechnet für $C_8H_9N_3O_2$:	Gefunden:
C = 53,63	53,78 %
H = 5,02	5,05 „
N = 23,46	23,36 „

vervollständigten den Identitätsbeweis.

Die bei der Dampfdestillation zurückbleibende Lösung wurde auf dem Wasserbad bis zur Kristallisation eingeengt und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle zuerst aus Wasser, dann aus kochendem Toluol und schließlich wieder des öfteren aus Wasser umgelöst; die in letzterem besonders schwer löslichen Anteile nahmen schließlich den bleibenden Schmelzp. 182° an. Sie bilden bräunlichgelbe, grünstichige, intensiv bronzeglänzende Nadeln, lösen sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, erteilen konzentrierter

Schwefelsäure eine brandrote Farbe und werden von Natronlauge leicht gelöst; die wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von Eisenchlorid nach kurzer Zeit eine schmutzigbraune Trübung ab.

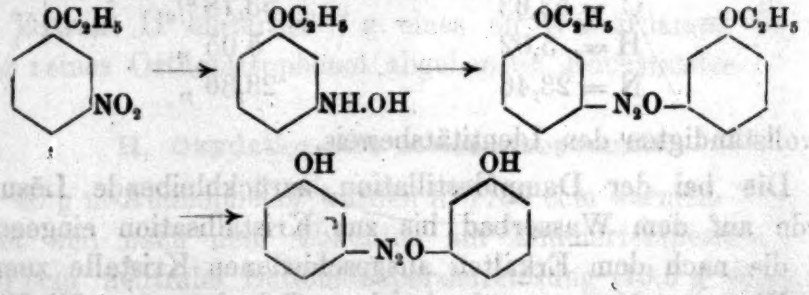
1. 0,102 g gaben 0,2353 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.
2. 0,0753 g gaben 8,3 ccm N bei 15,5° und 723 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_3$:	Gefunden:
C = 62,80	62,91 %
H = 4,35	4,71 „
N = 12,17	12,22 „.

Zusammensetzung und Eigenschaften der bei 182° schmelzenden Kristalle beweisen, daß sie identisch sind mit dem unlängst von Noelting und Federmann[1]) beschriebenen *m,m-Dioxyazoxybenzol*, $OH.C_6H_4—N_2O—C_6H_4.OH$.

Der Rückstand vom Extrakt I bestand aus 7,5 g von wenig Öl durchtränkter bräunlicher Kristalle. Sie wurden der fraktionierten Dampfdestillation unterworfen (Unflüchtiges *U*). Die erste Fraktion von etwa 100 ccm, eine fast farblose, von winzigen Mengen weißer Flocken durchsetzte Flüssigkeit, gab mit p-Nitrophenylhydrazin eine eigelbe, aus dem p-Nitrophenyl-

[1]) Chemiker-Zeitg. vom 15. Jan. 1902, S. 52. Das von Herrn Prof. Noelting gütigst übersandte Präparat schmolz bei 183°, das unsrige bei 182°. Wir versuchten, dasselbe Dioxyazoxybenzol synthetisch aus dem m-Nitrophenetol im Sinne der Zeichen



darzustellen, erhielten aber aus dem auf diesem Wege leicht zugänglichen m,m-Diäthoxyazoxybenzol bei der Verseifung mit Aluminiumchlorid ein bei 177,5° (also 4,5° niederer wie das aus m-Aminophenol hergestellte Dioxyazoxybenzol) schmelzendes Präparat. Die Ursache dieser Schmelzpunktsdifferenz ist nicht aufgeklärt. Das m-Äthoxyphenylhydroxylamin bildet weiße, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 61°—61,5°. Näheres über die Synthese: Dissert. von Czerkis, S. 68—71.

hydrazon des Acetaldehyds bestehende Fällung. Die folgende Fraktion — man destillierte so lange, bis sich das Kondensat mit Eisenchlorid nicht mehr grün färbte — enthielt das sogleich zu besprechende 3-Nitro-1,2-Brenzkatechin.

Dem Rückstand der Dampfdestillation *U* ließen sich durch Ausäthern 3,5 g bräunlichgelbe Kristalle entziehen. Sie bildeten, wiederholt aus kochendem Ligroïn umkristallisiert, blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 96,5°—97°, lieferten bei der Reduktion m-Aminophenol und erwiesen sich dadurch, sowie bei direktem Vergleich mit einem Kontrollpräparat als *Metanitrophenol.*

0,1018 g gaben 9,3 ccm N bei 15° und 705 mm.

Berechnet für $C_6H_5NO_3$:	Gefunden:
N = 10,07	9,90 %.

Neben dem Metanitrophenol fand sich — teils in den Ligroïnmutterlaugen, teils bei der Ligroïnkristallisation auf dem Filter zurückbleibend — das mit Dampf nicht flüchtige *4-Nitro-1,2-Brenzkatechin*, $C_6H_3\overset{4}{N}O_2.\overset{2}{O}H.\overset{1}{O}H$. Es wurde an folgenden Reaktionen erkannt:

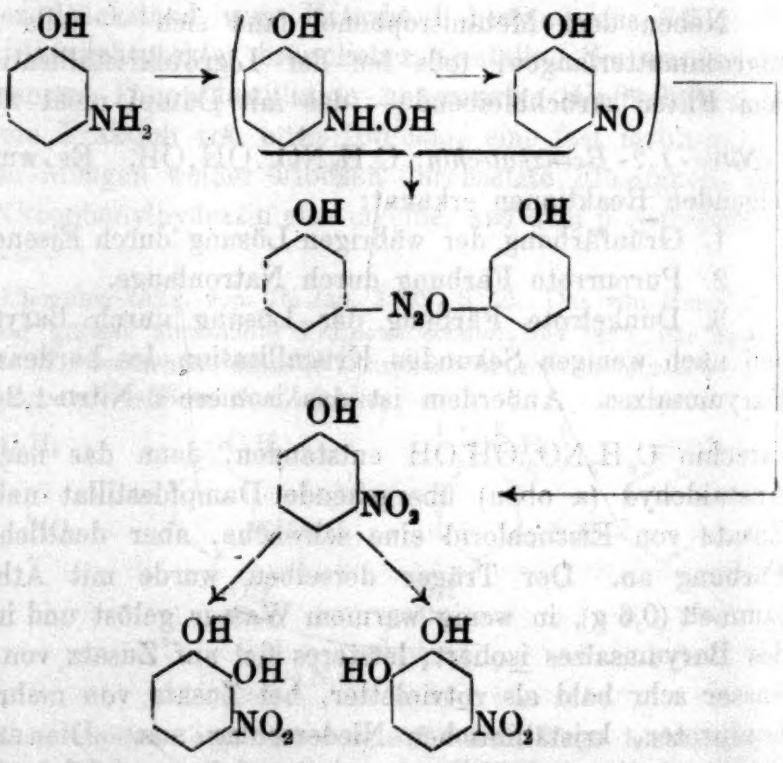
1. Grünfärbung der wäßrigen Lösung durch Eisenchlorid
2. Purpurrote Färbung durch Natronlauge.
3. Dunkelrote Färbung der Lösung durch Barytwasser und nach wenigen Sekunden Kristallisation des bordeauxroten Baryumsalzes. Außerdem ist das isomere 3-Nitro-1,2-Brenzkatechin $C_6H_3\overset{3}{N}O_2.\overset{2}{O}H.\overset{1}{O}H$ entstanden, denn das nach dem Acetaldehyd (s. oben) übergehende Dampfdestillat nahm auf Zusatz von Eisenchlorid eine schwache, aber deutlich grüne Färbung an. Der Träger derselben wurde mit Äther gesammelt (0,6 g), in wenig warmem Wasser gelöst und in Form des Baryumsalzes isoliert; letzteres fiel auf Zusatz von Barytwasser sehr bald als rotvioletter, bei Zusatz von mehr Baryt braunroter, kristallinischer Niederschlag aus. Die aus dem Salz in bekannter Weise regenerierte Säure schied sich aus wenig Wasser in langen, biegsamen, zitronengelben Nadeln vom konstanten Schmelzp. 85,5° ab und charakterisierte sich dadurch sowie durch direkten Vergleich mit einem Kontrollpräparat und durch folgende Reaktionen als das von

Benedikt und Weselsky[1]) entdeckte *3-Nitro-1,2-Brenzkatechin*:

1. Eisenchlorid färbt die wäßrige Lösung smaragdgrün.
2. Natronlauge färbt purpurrot.
3. Barytwasser färbt zuerst rot, im Überschuß violett und scheidet nach einigen Sekunden das violettrote, metallisch glänzende Baryumsalz aus.

Extrakt II hinterließ 2,5 g eines braun gefärbten Rückstandes; der Dampfdestillation unterworfen, gab derselbe ein auf Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin das mehrfach erwähnte Hydrazon des Acetaldehyds abscheidendes Destillat.

Das Ergebnis der Oxydation des Metaaminophenols besteht also im Nachweis von m,m-Dioxyazoxybenzol, m-Nitrophenol und der zwei stellungsisomeren Nitrobrenzkatechine:



Über die Entstehungsart des Acetaldehyds oder, besser gesagt, des mit p-Nitrophenylhydrazin Acetaldehyd-Nitrophenylhydrazon liefernden Stoffes können wir uns noch nicht

[1]) Mon. Chem. 3, 386.

äußern. Er wurde in so beträchtlicher Menge vorgefunden, daß er wohl kaum ausschließlich dem bei der Oxydation benutzten Äther entstammen dürfte. Daß letzterer Acetaldehyd enthielt, wurde durch besonderen Versuch festgestellt.

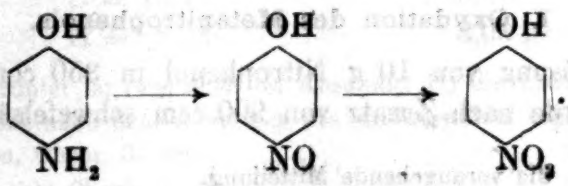
III. Oxydation des Paraaminophenols.

5 g Aminophenol wurden in 2 Kilogrm. Äther teils gelöst, teils suspendiert und bei einer Temperatur von 14°—18° unter öfterem Umschütteln mit 200 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (16 g aktivem Sauerstoff) versetzt. Nach 4 Minuten wurde die ätherische Schicht abgehoben (I) und die wäßrige erschöpfend ausgeäthert (II).

Als Extrakt I bis auf etwa 25 ccm eingeengt wurde, kristallisierten 2,2 g aus, zur Hauptsache aus unverändertem Ausgangsmaterial bestehend, dem geringe Mengen *p-Nitrosophenol* beigemischt waren; die Gemengteile ließen sich leicht mit verdünnter Salzsäure trennen. Das Nitrosophenol war nach einmaliger Kristallisation aus siedendem Toluol rein und wurde durch die Liebermannsche Reaktion sowie durch direkten Vergleich mit einem Sammlungspräparat identifiziert. Das ätherische Filtrat jener 2,2 g hinterließ 1,1 g eines braunen Rückstandes, welcher, bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure mit Äther ausgeschüttelt, an letzteren weitere Mengen von p-Nitrosophenol abgab.

Der Rückstand von Extrakt II im Gewicht von 1,2 g lieferte nach wiederholter Kristallisation aus heißem Benzol und dann aus Wasser 0,5 g analysenreines, durch den Schmelzpunkt usw. leicht identifizierbares *Paranitrophenol.* Der in Benzol nicht oder sehr wenig lösliche Teil von II ist eine amorphe, in schmutzig braunen Flocken beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung ausfallende Säure.

Der Verlauf der Oxydation des Paraaminophenols entspricht den Zeichen:



Behandelt man wäßrige p-Aminophenollösungen mit Sulfomonopersäure, so entsteht Chinon und Hydrochinon.

Bei der Oxydation der drei Aminophenole mit Caroschem Reagens entstehen außer den von uns aufgefundenen Substanzen möglicherweise noch andere, von uns übersehene Stoffe; wir hoffen später auf diese Frage zurückkommen zu können.

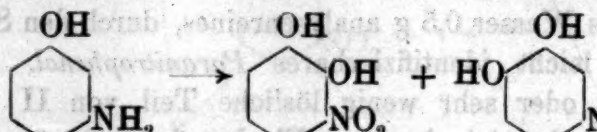
Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums.

Oxydation von Meta- und Paranitrophenol mit Sulfomonopersäure;

von

Eug. Bamberger und **M. Czerkis.**

Die Auffindung nitrierter Brenzkatechine unter den Produkten der Oxydation des m-Aminophenols[1]) veranlaßte uns, die Einwirkung des Caroschen Reagens auf Nitrophenole zu studieren. Unsere Vermutung, daß der Übergang des m-Aminophenols in die zwei isomeren Nitrobrenzkatechine:[1])



unter Vermittelung intermediär erzeugten m-Nitrophenols stattfindet, ist durch die nachfolgend mitgeteilten Versuche bestätigt worden.

I. Oxydation des Metanitrophenols.

Die Lösung von 10 g Nitrophenol in 350 ccm warmem Wasser wurde nach Zusatz von 900 ccm schwefelsäurehaltiger

[1]) Vergl. die vorangehende Mitteilung.

Sulfomonopersäurelösung[1]) (= 8,6 g aktivem Sauerstoff) eine Stunde lang auf 80°—85° erwärmt. Sobald die angegebene Temperatur erreicht ist, entweicht ein ziemlich lebhafter Strom von *Kohlendioxyd* und die anfangs zitronengelbe Farbe der Flüssigkeit vertieft sich zu sattem Orange. Nach einstündigem Erhitzen wurde die Lösung rasch abgekühlt, erst 5 mal mit der Hand (Extrakt I) und, nachdem sie inzwischen 18 Stunden lang aufbewahrt war, noch 9 Stunden lang im Hagemannschen Apparat (Extrakt II) mit Äther ausgeschüttelt; letzterer war zuvor über Natrium und dann nochmals über Paranitrophenylhydrazin destilliert worden.

Der Rückstand von I — 9 g einer orange gefärbten, ein wenig öligen Kristallmasse — wurde so lange der Dampfdestillation unterworfen, als das Kondensat sich mit Eisenchlorid grün färbte. Nachdem das Destillat von winzigen Mengen farbloser Flöckchen abfiltriert war, wurde es erschöpfend ausgeäthert und der hellorangegelbe, kristallinische Ätherrückstand in konzentriert wäßriger Lösung mit Baryt, wasser versetzt. Nach kurzem Stehen hatte sich ein Baryumsalz in Form violettroter, metallisch glänzender Blättchen ausgeschieden; es wurde abgesaugt, nachgewaschen (Filtrat *F*) in Salzsäure gelöst und die in Freiheit gesetzte Säure in Äther aufgenommen. Das Rohprodukt im Gewicht von 2 g lieferte beim Umkristallisieren aus ganz wenig warmem Wasser 1,5 g analysenreine Säure.

Letztere bildet zitronengelbe, haarfeine, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 85,5° und erweist sich dadurch, sowie durch das charakteristische Verhalten gegen Eisenchlorid, Natronlauge und Barytwasser als Benedikt-Weselskys 3-Nitro-1,2-Brenzkatechin[2]), das zum Zweck unmittelbaren Vergleichs dargestellt und mit unserem Präparat identisch befunden wurde.

0,1918 g gaben 3238 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_5NO_4$:	Gefunden:
C = 46,44	46,04 %
H = 3,23	3,03 „.

[1]) Darunter ist (wie auch im Abschnitt II) die Lösung verstanden, welche direkt nach dem Absaugen des Kaliumsulfats erhalten wird.

[2]) Mon. Chem. 3, 386.

Die bei der Dampfdestillation zurückgebliebene Lösung gab bei erschöpfendem Ausäthern 9 g eines durch Baryumhydroxyd in 4-Nitro-1,2-Brenzkatechin und m-Nitrophenol zerlegbaren Kristallgemisches ab. Ersteres schied sich auf Zusatz von Barytwasser zur wäßrigen Lösung sehr bald als Baryumsalz in Form bordeauxroter, grün schimmernder Nädelchen aus, welche — in vorher angegebener Weise auf die Säure verarbeitet — 1,5 g derselben in ölfreien Kristallen lieferten. Sie wurde erst aus Toluol, dann aus ganz wenig warmem Wasser umgelöst und so in Gestalt schwefelgelber, wolliger, dünner Nadeln vom konstanten Schmelzp. 175,5° — 176,5° (1 g) erhalten. Das intensive Grün, welches Eisenchlorid, das Purpurrot, welches Natronlauge in der wäßrigen Lösung der Säure erzeugte, ferner die charakteristischen Eigenschaften des Baryumsalzes wiesen unzweifelhaft auf das von Benedict[1]) beschriebene 4-Nitro-1,2-Brenzkatechin hin, obwohl der Schmelzpunkt des letzteren zu 168° angegeben ist; wir überzeugten uns an einem nach Vorschrift des Entdeckers dargestellten Präparat, daß auch dieses — wie das unsrige und wie eine Mischprobe — bei 175,5°—176,5° schmilzt.

0,1440 g gaben 0,2429 g CO_2 und 0,0415 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_5NO_4$:	Gefunden:
C = 46,44	46,01 %
H = 3,23	3,22 „.

Aus dem Filtrat des Nitrobrenzkatechinbaryums wurden durch Ansäuern und Ausäthern 5 g m-Nitrophenol zurückgewonnen. Extrakt II hinterließ, durch vorsichtige Destillation mit Bredtscher Kolonne vom größten Teil des Äthers befreit und dann freiwilliger Verdunstung überlassen, ein schwach gelbes, sehr stechend riechendes und die Nasenschleimhäute angreifendes Öl (fast 5 g) von bemerkenswerten Eigenschaften. Auf die Haut gebracht, korrodiert es dieselbe und hinterläßt einen Fleck, welcher aussieht, als ob er durch Verbrennung erzeugt wäre; im Verlauf von 20—30 Minuten verschwindet derselbe. Eisenchlorid ruft — namentlich beim Erwärmen — eine ziemlich heftige, unter Umständen in explosionsartiges

[1]) Ber. 11, 362 (1878).

Aufschäumen ausartende Gasentwicklung hervor. Für sich erhitzt, zersetzt sich das Öl unter Entbindung von Sauerstoff, bisweilen unter so starker Detonation, daß das Gläschen zerschmettert wird. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, bläut es ein darüber gehaltenes, feuchtes Jodkaliumstärkepapier. Schüttelt man es mit Bichromat, Schwefelsäure und Äther, so färbt sich letzterer blau.

Versuche zur Reinigung dieses interessanten Oxydationsproduktes, in welchem ohne Zweifel ein Peroxyd (Derivat des Wasserstoffsuperoxyds) enthalten ist, waren erfolglos. Ohne Zweifel handelt es sich um einen Abkömmling der Bernsteinsäure (Bernsteinsäuresuperoxyd?), denn als das Öl im Vakuum destilliert wurde, zersetzte es sich (teilweis) unter fortwährender Gasentwicklung und Abscheidung weißer Kristalle, die sich durch Umlösen aus Wasser unschwer reinigen ließen und als *Bernsteinsäure* erkannt wurden. Schmelzp. 184°—185°, übereinstimmend mit dem eines Sammlungspräparates und einer Mischprobe; zum Husten reizende Dämpfe und charakteristisches Eisensalz. Gibt die Neubergsche Pyrrolreaktion.

0,0972 g gaben 0,1453 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.

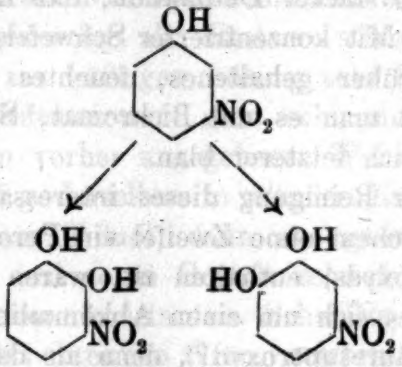
Berechnet für $C_4H_6O_2$:	Gefunden:
C = 40,67	40,78 %
H = 5,01	5,01 „.

Auch die wäßrige Lösung des Öles — Wasser nimmt es leicht auf — zersetzt sich, über eine gewisse Konzentration auf dem Wasserbad eingedampft, unter lebhafter Gasentwicklung[1]) und Abscheidung von Bernsteinsäure. Das korrodierende Öl ist jedenfalls ein Gemisch verschiedener Stoffe, unter denen sich auch die Oxydationsprodukte des zum Ausschütteln benutzten Äthers befinden; das bei der Vakuumdestillation erhaltene Destillat — eine farblose Flüssigkeit — wirkte auf die Haut viel stärker ein wie das Rohprodukt und zersetzte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Sauerstoff.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß Sulfomonoper-

[1]) Die Gase enthalten, wie an der Farbe ersichtlich, Stickstoffdioxyd.

säure teilweis direkt hydroxylierend auf m-Nitrophenol einwirkt, und zwar im Sinne der Zeichen:



teilweis aber den Benzolkern zerstört unter Bildung von Kohlendioxyd und eines Bernsteinsäure liefernden, superoxydartigen Öles.

II. Oxydation des Paranitrophenols.

50 g fein pulverisiertes Nitrophenol wurden in zwei Portionen von je 25 g mit je 1640 ccm saurer Sulfomonopersäurelösung (= 21 g aktivem Sauerstoff) unter zeitweiligem Umschütteln auf 50° erwärmt, bis vollständige Lösung erfolgt ist, und dann noch $1^1/_2$ Stunden lang auf 80°—85° erhitzt. Die Erscheinungen sind die gleichen wie beim vorigen Versuch; auch in diesem Fall *Kohlendioxydentwicklung*. Die beiden Ätherextrakte (I und II) wurden durch drei- bezw. zehnmalige Ausschüttelung erhalten; der Äther war wiederum aufs sorgfältigste (mit Natrium und Nitrophenylhydrazin) gereinigt worden.

Der Rückstand von I betrug, nachdem er auf Ton von geringen Mengen des peroxydartigen Öles (s. unten) befreit war, 38 g; dieselben wurden genau so verarbeitet, wie die im ersten Abschnitt behandelten 9 g dampfunflüchtiger Stoffe aus dem Auszug I und lieferten auf diese Weise 6,5 g nahezu reines und 5 g ganz reines *4-Nitro-1,2-Brenzkatechin*[1]) vom

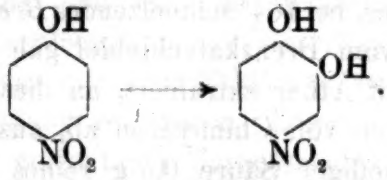
[1]) Dieser Körper entsteht in wesentlich besserer Ausbeute, wenn man zur Oxydation von (10 g) Paranitrophenol das Carosche Reagens in Pastenform (bereitet aus 80 g Kaliumpersulfat und 90 g Schwefelsäure) verwendet. Man verreibt die Ingredientien in einer in einer Kältemischung befindlichen Schale; nach wenigen Minuten färbt sich der Brei gelb und

Schmelzp. 175,5°—176,5°; 29,5 g p-Nitrophenol hatten sich der Oxydation entzogen.

II ergab 10 g des zuvor beschriebenen, nach völliger Entfernung des Äthers sich allmählich freiwillig unter Abscheidung von *Bernsteinsäure* zersetzenden, die Haut korrodierenden Öles.

Setzt man die Oxydation längere Zeit bei der angegebenen Temperatur fort, so wird das Nitrobrenzkatechin unter Bildung von Kohlendioxyd und anderer Stoffe zerstört; aus 10 g p-Nitrophenol entstand beispielsweise bei 6 stündiger Oxydationsdauer so wenig Nitrobrenzkatechin, daß es nicht in Substanz abgeschieden werden konnte; neben 5 g unangegriffenem Ausgangsmaterial ließen sich 5 g des mehrfach erwähnten „Superoxydöles" isolieren.

Abgesehen von der teils vollständigen, teils partiellen Zerstörung des Benzolkerns besteht also die Wirkung der Sulfomonopersäure auf p-Nitrophenol in einer direkten Hydroxylierung:



Orthonitrophenol wird auffallend viel schwerer vom Caroschen Reagens angegriffen wie seine Isomeren; die Oxydationsprodukte, unter welchen sich das dampfflüchtige 3-Nitro-1,2-Brenzkatechin zu befinden scheint, bedürfen noch näherer Untersuchung.

Die Schlußbemerkung der vorangehenden Mitteilung bezieht sich auch auf die vorliegende.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums.

---

bald darauf verflüssigt er sich unter stürmischen Reaktionserscheinungen, denen man durch rechtzeitigen Zusatz von zerstoßenem Eis begegnet. Nach einstündigem Stehen wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und erschöpfend ausgeäthert. Das unflüchtige Nitrobrenzkatechin wurde wiederum zunächst in Form des Baryumsalzes isoliert und aus diesem in bekannter Weise regeneriert.

Oxydation des Phenols mit Sulfomonopersäure;

von

Eug. Bamberger und M. Czerkis.

8 g Phenol wurden mit 200 ccm neutralisierter Sulfomonopersäurelösung (= 1,35 g aktivem Sauerstoff) bei Zimmertemperatur 15 Stunden lang durchgeschüttelt, die alsdann rot gefärbte Lösung erschöpfend ausgeäthert und der Rückstand des Extrakts so lange der Dampfdestillation unterworfen, bis das Kondensat durch Eisenchlorid nicht mehr violett wurde.

Das Destillat enthielt neben 4 g unangegriffenem Phenol ein wenig durch Bleiacetat fällbares Brenzkatechin. Die Hauptmenge des letzteren befand sich zugleich mit Hydrochinon (bezw. Chinhydron) im Destillationsrückstand. Auf Zusatz von essigsaurem Blei fiel ein weißer Niederschlag aus, welcher — mit dem aus dem Kondensat erhaltenen Bleisalz vereinigt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt — 1,3 g rohes und schließlich 1,2 g analysenreines, bei 104° schmelzendes *Brenzkatechin* lieferte.

Das Filtrat vom Brenzkatechinblei gab, im Hagemannschen Apparat mit Äther extrahiert, an diesen grüne, bronzeglänzende Blättchen von Chinhydron ab, aus denen durch Reduktion mit schwefliger Säure 0,5 g reines *Hydrochinon* vom Schmelzpunkt 169° erhalten wurden.

Auch wenn man eine Lösung von Phenol (12 g) in Äther (250 ccm) mit schwefelsäurehaltiger[1]) Sulfomonopersäurelösung (500 ccm = 3,9 g aktivem Sauerstoff) längere Zeit (24 Stunden) durchschüttelt, entsteht Brenzkatechin und Chinhydron.

Außer diesen beiden können noch andere Oxydationsprodukte erhalten werden; bisher lagen dieselben aber in so geringer Menge vor, daß von näherer Untersuchung Abstand genommen wurde.

Die Oxydierbarkeit des Phenols zu hydrochinonschwefelsaurem Kalium mittels Persulfat ist Gegenstand eines Patents der „Chemischen Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering) in Berlin“.[2])

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidg. Polotechnikums.

[1]) Vergl. die Fußnote in der vorangehenden Mitteilung.

[2]) S. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, 1894 bis 1897, S. 126.

Valenzhypothesen und der Verlauf chemischer Vorgänge;

von

Arthur Michael.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von Tufts College.)

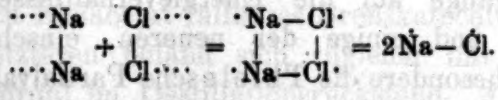
In dieser Mitteilung sollen Valenz und der Verlauf chemischer Vorgänge auf die Energieverhältnisse der Atome zurückgeführt und einige der neueren, einschlägigen Auffassungen, insbesondere die Thielesche Partialvalenzhypothese, kritisch besprochen werden.

Freie und gebundene chemische Energie.

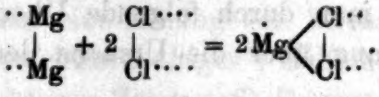
In der letzten Zeit ist eine ziemliche Reihe von Ausdrücken, wie Nebenvalenz, Komplexvalenz, Kryptovalenz, Neutralvalenz, Partialvalenz usw., zur Erklärung von chemischen Vorgängen in Anwendung gekommen. Diese Vorstellungen gehen sämtlich von der unrichtigen Voraussetzung aus, daß die Valenz ein Maß für die gesamte Affinität des Atoms sei. Es scheint mir, daß man durch folgende Überlegungen zu einer faßlichen Vorstellung über die Ursache der Erscheinung gelangen kann.

Bei der Vereinigung von zwei Chloratomen wird deren freie chemische Energie zum Teil in gebundene Energie, zum Teil in Wärme verwandelt. Es ist indes nach der Molekülbildung den Chloratomen ein nicht unerheblicher Teil der freien Energie noch eigen; derselbe vermag aber nicht, unter bisher ermittelten Bedingungen die Bildung eines dreiatomigen Chlormoleküls zu bewirken. Auch die Bromatome im Brommolekül weisen einen, allerdings geringeren, Überschuß an freier Energie auf. Kommt ein Natriummolekül in die Anziehungssphäre eines Chlormoleküls, so findet zwischen der freien Energie der Metallatome und derjenigen der Halogenatome eine starke Anziehung statt. Zunächst verschmelzen

die Moleküle zu einem sogenannten Doppelmolekül[1]), worauf ein Ausgleich der Atomverwandtschaften vor sich geht. Bei diesem Vorgang wird nicht nur die freie Energie der Natrium- und Chloratome in gebundene Energie und Wärme verwandelt, sondern ihre gebundene Energie verschwindet mehr oder weniger, um als gebundene Energie zwischen Natrium und Chlor und wohl auch zum Teil als Wärme aufzutreten. Wenn sich Natrium und Chlor derart neutralisieren, daß die gebundene Energie im Doppelmolekül zwischen den gleichartigen Atomen nicht mehr ausreicht, um dieselben zusammenzuhalten, so findet ein Zerfall desselben in zwei Moleküle Natriumchlorid statt:[2])



Bei der Wirkung von Chlor auf Magnesium wird dagegen der Zusammenhang der Chloratome nicht völlig durch die Energie der schwächeren Magnesiumatome vernichtet, während die Anziehung zwischen den Magnesiumatomen aufgehoben wird. Die Reaktion führt daher zur Bildung eines Moleküls, in dem nicht nur zwischen den Chloratomen ein Rest der ursprünglichen, gebundenen Energie wirksam ist, sondern dieselben müssen bedeutend mehr freie chemische Energie als das Chloratom des Natriumchloridmoleküls besitzen:



Magnesium und Sauerstoff sind Elemente, deren Atome sich bei ihrer Vereinigung fast neutralisieren. Es existiert daher in den Atomen des Magnesiumoxyds nur wenig freie chemische Energie, weshalb dasselbe nicht nur einen chemisch ziemlich passiven Körper darstellt, sondern ein zweiatomiges Molekül haben kann. Bei den Alkalimetallen vermag Sauerstoff die gebundene Energie der Metallatome nicht mehr völlig aufzuheben, und es entstehen daher Oxyde in dieser Gruppe,

---

[1]) Kekulé, Lehrbuch der organ. Chem. I, 142; Michael, Ber. 34, 4028.

[2]) Die Änderung von freier in gebundene Energie wird durch die Anzahl der Punkte und Länge der Striche graphisch angedeutet.

deren Metallatome nicht allein an Sauerstoff, sondern auch aneinander unmittelbar gebunden sind. Aus diesen Beziehungen läßt sich folgender Satz herleiten:

Die Valenz eines Atoms ist lediglich ein rohes Maß für die Resultante der gebundenen, mittelbar und unmittelbar wirkenden, chemischen Kräfte, die am Atom zur Geltung kommen.

Die Natur chemischer Umsetzung.

In enger Beziehung zu dieser Auffassung über Valenz steht die Frage über den Verlauf chemischer Vorgänge.[1]) Es ist eine Betrachtung dieses Gegenstandes um so dringender nötig, als, insbesondere bei organischen Reaktionen, die jetzigen Vorstellungen Überlieferungen aus dem Kindesalter der Strukturchemie sind.

Der erste Schritt zu einer chemischen Umsetzung liegt in der Anziehung der potentiellen Energien der aufeinander reagierenden Moleküle, durch deren Wirkung dieselben zum Doppelmolekül verschmelzen. Hierauf, veranlaßt durch die Anziehung der freien Energien, findet ein Ausgleich der atomaren Verwandtschaften statt; der Zerfall des Doppelmoleküls geht nach einem unabänderlichen Gesetze, der Entropieregel, vor sich. Obwohl diese das leitende chemische Prinzip ist, gestatten unsere Kenntnisse derselben nicht ihre Anwendung auf spezielle Fälle; dagegen kann beim Ausgleich der atomaren Affinitäten folgendes, dem bekannten mechanischen Satze: „Ein Vorgang liefert das Maximum an äußerer Arbeit, wenn er reversibel geleitet wird“[2]), entsprechende chemische Gesetz zur Anwendung kommen: **Bei der Vereinigung von nichtmetallischen mit metallischen Elementen wird deren Gesamtenergie um so vollständiger in gebundene Energie und Wärme verwandelt, je vollständiger**

---

[1]) Vergl. eine frühere theoretische Arbeit (dies. Journ. [2] **60**, 286, 409), in welcher versucht wurde, den Zusammenhang zwischen dem Verlauf der fundamentalen chemischen Prozesse und der Konstitution organischer Verbindungen aufzuklären.

[2]) Nernst, Theoretische Chemie.

sich die entgegengesetzten atomaren Kräfte ausgleichen können.[1])

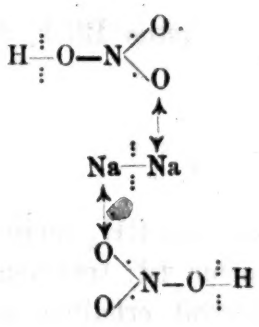
Zieht man in Betracht, daß der Anstoß zu einer chemischen Wirkung von der freien und nicht von der gebundenen Energie ausgehen muß, so findet durch dieses Gesetz eine Anzahl sonst unverständlicher, einfacher Erscheinungen ihre Erklärung, z. B. die Tatsache, daß die Bildungswärme der Metalloxyde vom Magnesium ab mit zunehmender Basizität des Metalles konstant abnimmt, während sie bei den Chloriden entsprechend steigt; oder die auffallende Stabilität gewisser Verbindungen, wie Magnesiumoxyd, Aluminiumsilikat, Tricalciumphosphat, bei denen sich die metallischen und nichtmetallischen Teile derartig neutralisieren, daß die potentielle Energie ihrer Atome fast vollständig verbraucht wird. Von dieser Erkenntnis aus betrachtet, erhalten fast sämtliche einfache chemische Vorgänge eine neue Auffassung; es soll hier die Frage der chemischen Umsetzung von diesem Standpunkte aus betrachtet werden.

Nach der geläufigen Hypothese handelt es sich bei doppelter Umsetzung um einen einfachen Austausch von gewissen Teilen der reagierenden Körper. Als spezieller Fall käme es bei der Salzbildung nur darauf an, Metall an die Stelle von Wasserstoff zu setzen. Vom Standpunkt der entwickelten Theorie aus handelt es sich bei der Einwirkung von Natrium auf Salzsäure zunächst um eine starke Anziehung der entgegengesetzten, freien Energien des Chloratoms und des Natriummoleküls, die zur Bildung des großen Moleküls führt. Hierauf findet ein Ausgleich der Energien des Chlors und Natriums statt; es können aber diese Vorgänge nur dann vor sich gehen, wenn sich die Energien dieser Atome besser, als die von Wasserstoff zu Chlor ausgleichen. Es handelt sich bei dieser freiwillig vor sich gehenden Umsetzung um eine Vermehrung der Entropie und die Verjagung, nicht die Ersetzung, des Wasserstoffs.[2])

[1]) Daher läßt sich das Neutralisationsprinzip, wonach „jedes System zu derjenigen Anordnung strebt, bei welcher das Maximum der chemischen Neutralisation erreicht wird“ (dieses Journal [2] 60, 300) zur Verfolgung organischer Vorgänge anwenden.

[2]) Bei diesen Betrachtungen soll nur der Einfluß der chemischen,

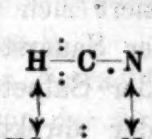
Bei der Nitratbildung kompliziert sich die Frage durch das Auftreten zweier ungleichartiger Sauerstoffatome. Während der Hydroxyl-Sauerstoff in der Salpetersäure viel von seiner potentiellen Energie bei der direkten Bindung an Wasserstoff eingebüßt hat, wohnt den beiden andern Sauerstoffatomen noch ein bedeutender Vorrat derselben bei und, da es sich bei der Nitratbildung um eine freiwillig vor sich gehende chemische Arbeit handelt, so muß die Zerspaltung der Hydroxylgruppe und des Natriummoleküls durch die Anziehung der freien Energie des Natriums zu derjenigen der ungesättigten Sauerstoffatome erfolgen:

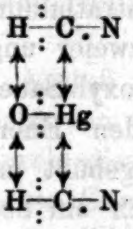


In der Blausäure, HCN, wird der Überschuß an negativer Energie von N gegen C noch durch den Umstand beträchtlicher, daß letzterer einen nicht unbedeutenden Teil derselben durch direkte Bindung mit H verbraucht hat. In fast allen Cyaniden ist deshalb das Metall direkt an N gebunden. Beim Quecksilber, welches nach neueren Untersuchungen eine ausnehmend große Affinität zum C aufweist, kann der Zerfall des Doppelmoleküls unter Entstehung einer Metall-Kohlenstoffbindung stattfinden, da ihre Energieverhältnisse derart zu liegen scheinen, daß ein vollständigerer Ausgleich der entgegengesetzten, atomaren Kräfte, als beim Hg und N oder O stattfindet. Die Einwirkung von Natriumhydrat, bezw. Quecksilberoxyd, auf Blausäure geht daher auf folgende Weise vor sich:

---

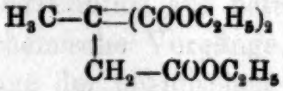
nicht der physikalischen Faktoren auf den Verlauf der Reaktion in Betracht gezogen werden.

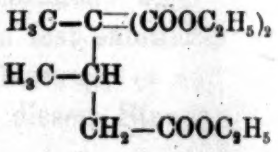




Es ist der große Vorteil, den die organische der anorganischen Chemie gegenüber besitzt, daß sie geringe Änderungen in der Konstitution der Körper, und so das Studium des Zusammenhangs zwischen Struktur und Eigenschaften gestattet. So war es möglich, die Theorie der Salzbildung experimentell aufzuklären.

Es scheint auf den ersten Blick, daß in





das an $COOC_2H_5$ gebundene CH_2 mehr bei I als bei II negativem Einfluß unterworfen ist; trotzdem kann nur aus II ein beständiges Natriumderivat erhalten werden. Eliminiert man in I und II alle auf das Methylen wirkende Einflüsse, die als gleichwertig angenommen werden können, so gelangt man zu dem Schluß, daß II deshalb ein Natriumderivat liefert, weil die Sauerstoffatome des Malonesterrestes in der räumlich nahen 5-Stellung zum Kohlenstoff des Methylens stehen. Dieser Einfluß lockert den Zusammenhang von Wasserstoff des Methylens zum Kohlenstoff derart, daß die Affinität des Natriums zum Carbonylsauerstoff des mit dem Methylen verbundenen Carbäthoxyls sie zu überwinden vermag.[1]) Es stellt diese Reaktion den Typus jeder Salzbildung dar; die nötige Vorbedingung ist stets, daß die Affinität von Metall zu einem nichtmetallischen Atom die von Wasserstoff zu überwinden vermag.

Eine ähnliche Erscheinung liegt der bekannten Natriumacetessigestersynthese zugrunde. Das an positiver, potentieller Energie reiche Natrium besitzt hinreichend Affinität zum ungesättigten Sauerstoff des Carbonyls im Essigester, um eins der Wasserstoffatome im Methyl zu verjagen:

---

[1]) Ber. 33, 3733.

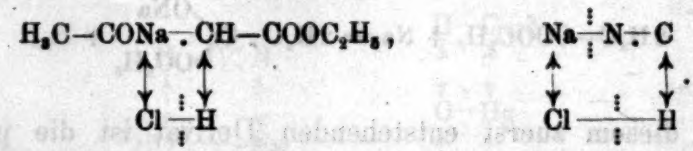
$$2H_2C{-}COOC_2H_5 + Na_2 = 2H_2C{-}C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2.$$

In diesem zuerst entstehenden Derivat ist die positive Energie des Natriums nicht annähernd ausgeglichen; es findet sofort eine Addition desselben an Carbonyl unangegriffenen Essigesters, mit darauffolgender Alkoholabspaltung, statt:

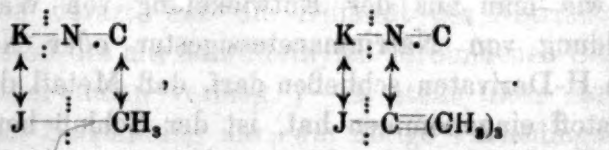
$$H_2C{-}C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2C{-}COOC_2H_5 = H_2C{-}C\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix}{-}CH_2{-}COOC_2H_5 =$$

$$H_2C{-}CONa{-}CH{-}COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Alle diese Umsetzungen laufen nach derselben Richtung hin, die Gesamtenergie des molekularen Natriums möglichst in Wärme und an Sauerstoff gebundene Energie zu verwandeln. Im Natriumacetessigester ist eine so weit gehende Neutralisation des Natriums erreicht, daß eine weitere Addition desselben an Essigester unter den Verhältnissen der Synthese nicht stattfindet. Könnte man im Acetessigester eins der Methylenwasserstoffatome, oder in der Blausäure den Wasserstoff durch Natrium ersetzen, so erhielte man Verbindungen mit unbeständigen Strukturen; die Wanderung von Metall an O, bezw. N, ginge exothermisch vor sich. Bei den Quecksilberderivaten dagegen kann man mit Bestimmtheit annehmen, daß das entgegengesetzte Verhältnis obwaltet; es wären die Verbindungen, die das Metall an O, bezw. N, gebunden enthielten, unbeständig. Ebensowenig, wie man aus der Entwickelung von Wasserstoff bei der Bildung von Natriumacetessigester oder Natriumcyanid aus den H-Derivaten schließen darf, daß Metall die Stelle von Wasserstoff eingenommen hat, ist der Schluß berechtigt, daß bei der Rückbildung der Muttersubstanzen vermittelst Säuren Wasserstoff die gleiche Stelle einnimmt, die das Metall innehatte. Die Beständigkeit der Ketonform des Acetessigesters und der Nitrilform der Blausäure beweisen, daß die Affinität des betreffenden Kohlenstoffs zum Wasserstoff größer als die des Sauerstoffs, bezw. Stickstoffs ist; beim Natriumacetessigester und Natriumcyanid liegen die Verhältnisse noch ungünstiger für Sauerstoff und Stickstoff, da sie im Gegensatz zum Kohlenstoff direkt an das Metall gebunden sind:



Dieselben Fragen können bei allen solchen Doppelumsetzungen vorkommen, wenn die Möglichkeit eines Sättigungswechsels der Atome gegeben ist.[1]) Als typisches Beispiel soll das Verhalten von Metallcyaniden gegen die Alkyljodide in Betracht gezogen werden. KCN würde sich exothermisch in CNK, HNC in HCN umlagern. Ersetzt man K, bezw. H durch Alkyl, so müssen solche Derivate die bekannte Trägheit der C-Bindung gegen Umlagerung aufweisen. Handelt es sich nun um ein Alkyl, das dem Wasserstoff näher steht, als einem Metall, so dürfte man von dem entsprechenden Isonitril voraussehen, daß es durch Erhitzen in Nitril verwandelt werden könnte. Dem entspricht bekanntlich das Experiment.[2]) Handelt es sich indessen um eine Verbindung wie das tertiäre Butylisonitril, dessen Alkyl einem Metallatom[3]) vergleichbar ist, so ließe sich erwarten, daß es sich gegen Wärme stabiler als das entsprechende Nitril zeigen werde. Einer direkten Umlagerung von t-Butylisonitril in Nitril steht die bekannte leichte Zersetzbarkeit von tertiären C-Derivaten in Alkene im Wege; in Übereinstimmung mit der Auseinandersetzung entsteht aber bei der Einwirkung von t-Butyljodid auf Kaliumquecksilbercyanid teilweise ein polymerisiertes Isonitrilderivat[4]):



Auch das Metall im Cyanid muß auf den Zerfall des Doppelmoleküls einen Einfluß ausüben. Silber weist eine schwache Affinität zum Kohlenstoff, entschieden mehr zum Stickstoff auf; die Konstitution des Silbercyanids ist da-

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **60**, 316—325.
[2]) Nef, Ann. Chem. **280**, 296; Wade, Journ. Chem. Soc. **81**, 1596.
[3]) Dies. Journ. [2] **64**, 108.
[4]) Freund und Lenze, Ber. **24**, 2161.

her als AgNC aufzufassen. Nach zwei Richtungen hin begünstigt der Ersatz von Kalium im Kaliumcyanid durch das viel schwächer positive Silber die Entstehung von Alkylisonitrilen. Einerseits wird dadurch die Affinität des Stickstoffs zum Alkyl bedeutend erhöht, anderseits die von Kohlenstoff des Cyanids zum Kohlenstoff des Alkyls abgeschwächt.

Von dem vorgetragenen Gesichtspunkt aus ist man im Stande, die vielbesprochene Frage der chemischen Trägheit des Tetrachlorkohlenstoffs und der Neutralität des Chloroforms zu verstehen. Im Cl_2O ist nur wenig gebundene Energie zwischen Cl und O vorhanden; es nimmt bei der Vereinigung von Chlor mit einem weniger negativen Element als Sauerstoff die gebundene Energie des Chlors zu und die potentielle Energie ab. Stellt man sich vor, daß bei der Bildung von CCl_4 die freie Energie zweier Chlormoleküle größtenteils zur C-Bindung verbraucht ist, so müßte ein solches Molekül die chemische Indifferenz des Tetrachlorkohlenstoffs aufweisen. In diesem Körper müssen die Chloratome gleichartig an einander, sowie an Kohlenstoff, gebunden sein; sonst wäre die Existenz von mehr als einer Verbindung dieser Zusammensetzung vorauszusehen.

Ersetzt man im Tetrachlorkohlenstoff eines der Cl-Atome durch H, daher durch ein Element, das zu Cl sowie zu C Affinität besitzt, so nimmt die gebundene Energie zwischen C und Cl auf Kosten derjenigen der Cl-Atome zu. Die geringe Beweglichkeit des Chlors im Chloroform steht also mit der Theorie in Übereinstimmung. Ersetzt man im Tetrachlorkohlenstoff das Chlor teilweise durch Sauerstoff, so muß diese Änderung eine größere Reaktivität des Chlors herbeiführen; denn dadurch wird nicht nur die gebundene Energie zwischen Cl und C vermindert, sondern ein Teil der ursprünglich zwischen Cl und Cl gebundenen Energie wird frei und tritt als potentielle Energie auf.

Für den an vier einwertige Elemente gebundenen Kohlenstoff ist es charakteristisch, daß die freie Energie desselben größtenteils aufgebraucht wird. Es kann aus diesem Grunde der Angriff von Natrium auf Chloroform nur durch die Affinität des Metalls zu Chlor geschehen; es muß sich auch um eine träge Reaktion handeln, da dem Halogen nur

wenig freie Energie zukommt. Bringt man diese Verbindungen unter Verhältnissen zusammen, die eine Einwirkung möglich machen, so wird die Reaktion zur Abspaltung von NaCl führen; denn, sobald Cl an Na gebunden ist, wird seine Energie so vollständig verbraucht, daß es nicht mehr an C haften kann.

In der letzten Zeit ist zwischen Henrich[1]) und Vorländer[2]) eine lebhafte Diskussion über den Einfluß der ungesättigten Radikale entstanden, welche mit der eben berührten Auseinandersetzung eng zusammenhängt.

Henrich meint, daß ein Radikal ungesättigte, nichtmetallische Atome enthalten müsse, um einen negativen Einfluß im Molekül auszuüben. Die Inaktivität des Chloroforms gegen Natrium berechtigt nicht zu dem Schlusse, daß durch den Ersatz von H durch CCl_3 nicht ein negativer Einfluß auf andere Atome im Moleküle zustande kommt. Daß dies der Fall ist, ergibt sich z. B. aus der viel größeren Azidität der Trichloressigsäure als der Ameisensäure.

Vorländer[3]) glaubt bei seinen Spekulationen eine große

---

[1]) Ber. **32**, 673; **35**, 1773, 3426.

[2]) Ann. Chem. **320**, 99; Ber. **35**, 2309, 4142.

[3]) Aus den Betrachtungen von Vorländer und seinen Bemerkungen (Ann. Chem. **320**, 110) zu einer meiner früheren Abhandlungen (dies. Journ. [2] **60**, 331) scheint mir hervorzugehen, daß er meine Betrachtungen über Radikale gelesen, aber mißverstanden hat. Sonst wäre es mir unerklärlich, wie Vorländer übersehen konnte, daß ich die Wirkung eines Radikals auf die Natur seiner Atome, verbunden mit den räumlichen, mittelbaren und unmittelbaren, Einflüssen derselben auf die andern Atome im Moleküle, zurückgeführt habe. Dadurch wurden die meisten der Vorländerschen Einwände gegen die Auffassung von Gruppen als positiv oder negativ, verglichen mit dem Einfluß von Wasserstoff an gleicher Stelle, beseitigt. Die Betrachtungen von Vorländer (Ann. Chem. **320**, 106) über die Negativität von NH_2 enthalten nichts neues; sie sind nur erweiterte Wiederholungen der meinigen (das. S. 430). In einen merkwürdigen Widerspruch ist Vorländer geraten, wenn er (S. 76) schließt, daß NH_2 die negative Wirkung des Carbonyls nicht entsprechend abschwächt, um bald darauf (S. 106) von der „Beseitigung des Dogmas von der positiven Natur" derselben Gruppe zu sprechen. Es scheint mir, daß die Resultate von Vorländer über die relative Additionsfähigkeit des Zimmtesters und des Zimmtamides mit der Theorie gut harmonieren.

Anzahl von heterogenen Reaktionen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt auffassen zu können. Diese Betrachtungen führen ihn zu dem Schlusse, daß die Zersetzlichkeit und Reaktionsfähigkeit hauptsächlich von dem ungesättigten Zustand der Elemente oder „Elementgruppen“[1]) abhängig ist. Diese Regelmäßigkeit, die nicht einen Erklärungsversuch darstellt, ist überdies unhaltbar.

Begriffe wie Zersetzlichkeit oder Reaktionsfähigkeit sind an und für sich zu schwankend, um zur Begründung eines wissenschaftlichen Gesetzes herangezogen zu werden. Eine Verbindung kann zersetzlich gegen Wärme, aber beständig gegen chemische Einwirkung sein; oder reaktiv mit gewissen und indifferent gegen andere Reagenzien sein.

Während Vorländer[2]) Beispiele für die Zunahme der Zersetzlichkeit der Oxyde mit steigender Ungesättigtkeit zur Bestätigung seiner Regel anführt, ließe sich ebenso gut aus einer anderen Reihe von Tatsachen, wie die der relativen Beständigkeit von N_2O im Vergleich zu N_2O_5 oder MnO_2 zu Mn_2O_7, ein umgekehrtes Gesetz ableiten. Dasselbe gilt für die reaktive Wirkung ungesättigter Gruppen, z. B. Äthan wird leicht von Chlor angegriffen, ersetzt man CH_3 durch ungesättigtes Carboxyl, so erhält man ein gegen Chlor relativ beständiges Produkt und, durch Nitroxyl, so bekommt man im Nitromethan eine Substanz, die dem Halogen gegenüber sehr indifferent ist.

Der Einfluß von Radikalen auf die Beweglichkeit von H in organischen Verbindungen ist weit komplizierterer Natur, als sich Henrich[3]) und Vorländer vorstellen, denn die Reaktivität ist von der Möglichkeit einer Vermehrung der Entropie bei der Umsetzung abhängig, woraus sich ergibt, daß sie eben-

[1]) Ann. Chem. 320, 112.

[2]) Das. 320, 114.

[3]) Bei der Frage der Reaktivität von Wasserstoff im Körper vom Typus des Acetessigesters gegen gewisse Metalle hat Henrich übersehen, daß es sich um ein längst gelöstes Problem händelt, denn im Jahre 1888 zeigte ich (dies. Journ. [2] 37, 473), daß das Metall nicht an Kohlenstoff, sondern stets an ein mehrwertiges, ungesättigtes, nichtmetallisches Atom gebunden wird. Zur Theorie der Substitutionserscheinungen vgl. dies. Journ. [2] 60, 360, Ber. 34, 4032 und das folgende Kapitel dieser Mitteilung.

falls von der Natur des angreifenden Reagens abhängig sein muß. Wasserstoff der Salpetersäure wird, beispielsweise, leicht durch den Einfluß von Metallen losgetrennt, er ist jedoch gegen die Einwirkung von Halogen geschützt, da der Ersatz von Wasserstoff durch Halogen endothermisch verlaufen müßte. Molekularer Wasserstoff wird leicht, H in H_2O schwieriger und H in HNO_3 gar nicht von Chlor angegriffen.

Erscheinungen, die den angeführten analog sind, treten bei den organischen Derivaten auf. Der Methylenwasserstoff im Acetessigester ist gegen Natrium weit beweglicher, als der des Methyls im Aceton, dagegen zeigt er sich weniger beweglich gegen Chlor. Nitromethan, das die positive Energie des Alkaliatoms vollkommener als Acetessigsäure auszugleichen vermag, gibt ein Wasserstoffatom leichter als Acetessigester bei der Einwirkung von Basen ab, dagegen ist es weit beständiger gegen die Halogene.

Aus diesen Beziehungen ergibt sich, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffs, im Gegensatz zu Henrichs und Vorländers Annahme, nicht eine konstante Funktion desselben ist, und daß die von diesen Forschern gezogenen Schlüsse unhaltbar sind.

Beziehung zwischen Bildungswärme und Konstitution organischer Verbindungen.

Der gegenseitige Einfluß der Atome im Moleküle spielt in der organischen Chemie eine weit bedeutungsvollere Rolle als in der anorganischen, teils wegen der eigenartigen Eigenschaft des Kohlenstoffs, durch Verkettung die Bildung von großen Molekülen zu bewirken, wodurch eine räumliche Annäherung gewisser Atome ermöglicht wird, teils weil Kohlenstoff und Wasserstoff mehr als alle anderen Stoffe gegen den Einfluß anderer Elementen empfindlich sind.[1])

Es ist eine allgemeine Erscheinung in der organischen Chemie, daß der Einfluß direkt verbundener Atome und Radikale eine ungleich größere Änderung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften veranlaßt, als wenn es sich um

[1]) Diese Eigenschaft habe ich als chemische Plastizität bezeichnet (dies. Journ. [2] 60, 325).

eine indirekte Wirkung handelt. Dies ist der Grund, daß die Bildungswärme organischer Körper einen vorwiegend additiven Charakter zeigt; es ist aber bisher ungenügend berücksichtigt worden, daß die durch konstitutiven Einfluß bedingten, untergeordneten Faktoren der Bildungswärme bei Umsetzungen die Hauptrolle spielen können.

Die Frage der theoretischen Beziehung zwischen Bildungswärme und Konstitution isomerer organischer Derivate ist sehr verwickelt und ungenügend beleuchtet worden; folgendes Gesetz steht aber auf dem Boden des Experiments:

Die Bildungswärme von organischen Isomeren der Fettreihe, die einen negativen, organischen Kern gemeinsam haben, ist um so größer, je bedeutender der gesamte, mittelbare und unmittelbare Einfluß ihrer positiven Kohlenwasserstoffgruppen auf diesen Kern ist.

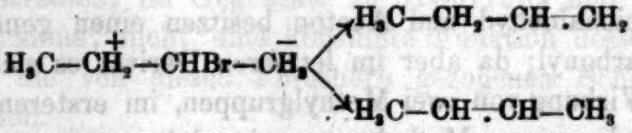
Propionaldehyd und Aceton besitzen einen gemeinsamen Kern, Carbonyl; da aber im letzteren Derivat es sich um die direkte Wirkung von zwei Methylgruppen, im ersteren dagegen nur um die einer Methylgruppe handelt, so entspricht die größere Bildungswärme des Acetons obigem Gesetz. In den tertiären, sekundären und primären Butylalkoholen steht der negative Kern, COH, am meisten in der ersten Verbindung, am wenigsten in der letzten unter dem Einfluß der Kohlenwasserstoffgruppen; dem entspricht die Abnahme ihrer Bildungswärmen. Obige Regel bildet teilweise die theoretische Grundlage des „positiv-negativen" Additionsgesetzes[1]) und, ihrer theoretischen Wichtigkeit halber, soll sie in ihrer Anwendung auf einige der fundamentalen organischen Prozesse besprochen werden. Addition von Bromwasserstoff zu Buten-1 könnte unter Bildung von 1- oder 2-Brombutan verlaufen, die den negativen Kern, CHBr, gemeinsam haben. Es steht aber derselbe im 2-Brombutan nicht nur bedeutend mehr unter dem Einfluß der Kohlenwasserstoffgruppen, sondern in den Affinitätverhältnissen der ungesättigten C-Atome des Butens kommt dem β-Atom die bedeutendere Affinität zum Halogen und dem α-Atom zum

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 525; **60**, 443.

Wasserstoff zu. Die chemischen Faktoren[1]), welche den Verlauf der Addition bestimmen, wirken in gleicher Richtung, und veranlassen infolgedessen die fast ausschließliche Bildung des 2-Brombutans.[2])

Aus Bromwasserstoff und Krotonsäure wäre die Bildung von α- sowie von β-Brombuttersäure möglich, es ist aber ersichtlich, daß in der β-Bromsäure der negative Kern CHBr weit mehr als in der α-Säure unter positivem Einfluß steht. Entsprechend diesen Verhältnissen muß ersterer Säure eine größere Bildungswärme als letzterer zukommen und, da bei der Bildung der β-Bromsäure das Halogen sich an das positivste der ungesättigten C-Atome lagert, so ist die fast alleinige Bildung derselben verständlich.

Typische Beispiele von Abspaltungsprozessen liefert der Zerfall von 2-Brombutan und β-Brombuttersäure. Durch Verlust von Bromwasserstoff könnten aus ersterem Buten-1 und -2 entstehen,



die beide $-CH-CH-$ als negativen Kern besitzen. Im Buten-2 steht dieser Kern nicht allein mehr unter dem direkten Einfluß der Kohlenwasserstoffgruppen, sondern im 2-Brombutan sind die Wasserstoffatome der Methylengruppe positiv gegen die der Methylgruppe, da jene direkt an Methyl gebunden ist. Auch bei der Bromwasserstoffabspaltung aus 2-Brombutan wirken die leitenden Faktoren zusammen, weshalb Buten-2 als Hauptprodukt der Zersetzung auftritt.

Durch Bromwasserstoffabgabe aus β-Brombuttersäure könnten $\Delta^{\alpha\beta}$-, sowie $\Delta^{\beta\gamma}$-Krotonsäure

---

[1]) Man kann von den physikalischen Faktoren absehen, da ihnen beim Vergleich isomerer Verbindungen meistens eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

[2]) Bei der Addition von Jodwasserstoff zu Propen bilden sich nur Spuren von 1-Jodpropan (dies. Journ. 60, 447); mit Buten-1 sollte 1-Jodbutan in etwas größerem Verhältnis entstehen, da die positive Wirkung der Atome des Methyls in der 4,5-Stellung größer als die derselben in der 3,4-Stellung ist (das. S. 342).

$$H_3C-CHBr-CH_2-COOH \begin{cases} \rightarrow CH_3-CH:CH-COOH \\ \rightarrow CH_2:CH-CH_2-COOH \end{cases}$$

entstehen, deren Bildungswärmen, den spärlich vorhandenen Daten nach zu urteilen, zusammenliegen müssen. Bewirkt man diese Abspaltung vermittels Kali, so handelt es sich dabei nicht um die Zersetzung von Brombuttersäure, sondern um deren Kaliumsalz. Die Untersuchungen von Ostwald über die Azidität von ungesättigten Säuren zeigen, daß die $\Delta^{\alpha\beta}$-Verbindungen auffallend stärker sauer sind als die $\Delta^{\beta\gamma}$-Verbindungen. Daher muß die Neutralisationswärme ersterer bedeutend die der letzteren Säuren überwiegen, und die Bildung von $\Delta^{\alpha\beta}$-krotonsaurem Kalium aus β-brombuttersaurem Kalium entspricht der Theorie.

Es scheint mir, als ob eine Anzahl wichtiger, bis jetzt unerklärter organischer Vorgänge durch diese Auseinandersetzung verständlich gemacht werden. Zum Beispiel gehen die $\Delta^{\beta\gamma}$-Fettsäuren beim Erhitzen mit wässerigem Kali in $\Delta^{\alpha\beta}$-Derivate über. Es ist dies ein exothermischer Vorgang, der z. T. durch die größere Neutralisationswärme der letzteren, z. T. durch das Vorkommen von reaktionsfähigem α-Wasserstoff in ersterem bedingt wird.[1]) Auch gewisse Umlagerungen in der Acetylenreihe gehören hierher. Butin-1 z. B. geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Butin-2 über[2]), dem eine größere Bildungswärme zukommt. Es zeigt die Umlagerung von letzterem in Butin-1 durch Natrium[2]), daß die Differenz in den Bildungswärmen von Butin-1 und -2 durch die Neutralisationswärme von Butin-1 durch Natrium überwogen werden kann.

---

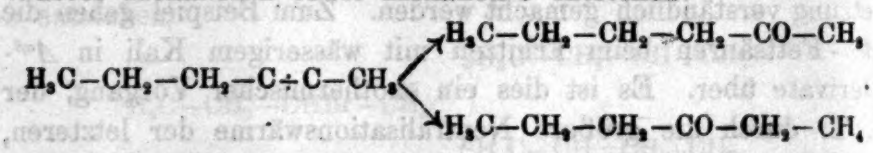
[1]) Thiele (Ann. Chem. 306, 103) glaubt annehmen zu dürfen, daß bei Isomeren die Abnahme der Partialvalenzen mit Zunahme der Bildungswärme erfolgt. Da die $\Delta^{\beta\gamma}$-partialvalenzreicher als die $\Delta^{\alpha\beta}$-Säuren sind, so soll die Umlagerung durch seine Hypothese erklärt werden. Die Annahme selbst steht aber mit dem Experiment im Widerspruch. So ist z. B. die Bildungswärme der Itakonsäure größer, als die der Citra- oder Mesakonsäure, trotzdem sie reicher an Partialvalenzen ist.

[2]) Faworsky, dies. Journ. [2], 37, 417. Eine neue Untersuchung dieser Umlagerung ist im Gange. Die von Faworsky angenommene Nebenbildung von Alkenen ist unrichtig; es findet die weiter gehende Reduktion zu Alkanen statt.

Oben wurde darauf hingewiesen, daß der vorwiegend additive Charakter der Bildungswärme organischer Verbindungen darauf beruht, daß Gruppen in direkter Bindung ein ungleich größerer thermischer Wert zukommt, als wenn sie indirekt gebunden sind. Ist der gemeinsame, negative Kern von zwei Isomeren unter dem Einfluß der gleichen Anzahl direkt gebundener Kohlenwasserstoffgruppen, so muß die Differenz in ihrer Bildungswärme geringer sein, als bei den Körpern in den angeführten Beispielen.

Diese Beziehung bildet zum Teil die theoretische Grundlage des „Verteilungsprinzips“[1]), das eine Lücke in der Theorie insofern ausfüllt, als es ermöglicht, nicht nur die Anzahl der sich bildenden Isomeren vorauszusagen, sondern auch ihr quantitativen Entstehungsverhältnisse annährend abzuschätzen.

Die Anwendung dieses Prinzips soll durch einige Beispiele erläutert werden. Aus Hexin-2 könnten durch Addition von Wasser Hexanon-2 sowie Hexanon-3 entstehen:



Da Carbonyl in diesen Isomeren in direkter Verbindung mit zwei Kohlenwasserstoffgruppen steht und das System von ungesättigten C-Atomen im Hexin-2 auch direkt an zwei solche Gruppen verkettet ist, so folgt, daß die Wasseraddition zur Entstehung eines Gemisches der Ketone führen muß, was in der Tat der Fall ist.[2])

Nach Schorlemmer[3]) wirkt Brom auf Hexan mit Bildung von 2-Bromhexan. Dem Verteilungsprinzip gemäß muß bei dieser Substitution auch 3-Bromhexan auftreten, denn der Unterschied in den Bildungswärmen dieser isomeren Bromhexane wird nur durch den Einfluß indirekt gebundener Kohlenwasserstoffgruppen bedingt, und es liegen die Verwandtschaften der Methylenwasserstoffe des Hexans zu den C-Atomen, sowie zum Brom, relativ nahe zusammen. Dagegen muß die Bildungswärme von 1-Bromhexan entschieden niedriger als die

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 341; Ber. 34, 4028.
[2]) Dies. Journ. [2] 60, 350.
[3]) Ann. Chem. 188, 250.

von den 2- und 3-Derivaten liegen und die Positivität der Methylwasserstoffatome des Hexans bedeutend geringer als die der Methylengruppen sein; es sollte daher 1-Bromhexan nur untergeordnet auftreten. Diese Schlüsse wurden durch neue Experimente bestätigt.[1])

Die Grundlagen der Partialvalenzhypothese.

Nach Thielescher Anschauung sind bei einer Doppelbindung „tatsächlich zwei Affinitäten von jedem der beteiligten Atome zur Bindung derselben verwendet.“[2]) An jedem der ungesättigten Atome bleibt indessen ein Affinitätsrest übrig, der Partialvalenz genannt wird. Ferner wird angenommen, daß sich die inneren, entgegengesetzten Ladungen der ungesättigten Kohlenstoffatome ausgleichen, wodurch diese inneren Atome reaktionsunfähig werden.

Addiert man etwas an die Endatome eines solchen „konjugierten“ Systems, so werden, „an den mittleren Kohlenstoffatomen Affinitätsbeträge frei, wodurch die inaktive Doppelbindung Partialvalenzen erhält.“[3])

Diese Annahmen stehen mit dem Gesetz der Maximum-Entropie im Widerspruch. Der Übergang

stellt, wie Thiele hervorhebt, einen exothermischen Vorgang dar, indem ein Teil der freien Energie der mittleren Kohlenstoffatome in Wärme verwandelt wird. Nach Thiele erhält man dadurch eine Anordnung, die dem sogenannten Molekularmagneten ähnlich ist. Es ist dies ein Vergleich, der kaum zutrifft, da im Inneren des Molekularmagnets keinerlei Kraftausgleiche stattfinden können. Eher ließe sich die Konstitution des Molekularmagnets mit einer Kette vergleichen, die aus einer geraden Anzahl nicht konjugierter, ungesättigter

---

[1]) Michael und Garner, Ber. 34, 4036. Neuere Versuche über das Verhalten von Chlor gegen Hexan bestätigen der Theorie (S. 4033), indem verhältnismäßig bedeutend größere Mengen 1-Chlor- als 1-Bromhexan gebildet werden.

[2]) Ann. Chem. 306, 89.

[3]) Das. 306, 90.

Kohlenstoffatome besteht. Da der Ausgleich von entgegengesetzten Ladungen in einem solchen System einen exothermischen Vorgang darstellt, so ist die Annahme, daß sich nur die inneren Ladungen neutralisieren, unhaltbar; denn, dem Entropiegesetz gemäß, müsse diese, freiwillig vor sich gehende Änderung nach dem System streben, bei dem das Entropiemaximum erreicht wird. Im obigem System müssen sich die Kohlenstoffatome gegenseitig absättigen; ihr Auftreten im ungesättigten Zustand wäre daher nicht verständlich.

Ein gleicher Kraftausgleich müßte zwischen den Kohlenstoffatomen des Äthylens vor sich gehen; unter konsequenter Anwendung von Thiele's Annahme müßte Äthylen einen gesättigten Körper darstellen. Diese Hypothese wurde von Thiele auf eine große Anzahl organischer Vorgänge übertragen, es sollen hier, angesichts meiner früheren[1]) und der Erlenmeyerschen Kritiken[2]) nur die Betrachtungen über die Anwendung der Partialvalenzhypothese in der aromatischen Reihe besprochen werden. Gerade in dieser Abteilung der Chemie sollen sie am meisten Aufschluß gewähren; dem ersten Kenner in diesem Gebiete, A. v. Baeyer[3]), schien sie „den Abschluß des mehr als dreißigjährigen wissenschaftlichen Krieges um die Konstitution des Benzols zu bezeichnen."

Das Benzol.

Thiele erklärt die geringe Additionsfähigkeit des Benzols durch einen fast völligen Ausgleich der Partialvalenzen, wodurch die sämtlichen Bindungen des Benzols inaktiv und gleichartig werden. Durch diese Annahme soll die Existenz von nur einem o-Derivat des Benzols erklärt werden, da der Unterschied zwischen den o-Stellungen 1,2 und 1,6 verschwinden soll.[4])

Als Erklärungen scheinen mir diese Annahmen hinfällig

---

[1]) Dies. Journ. [2] **60**, 467.

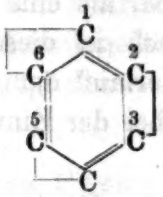
[2]) Ann. Chem. **316**, 43; dies. Journ. [2] **65**, 346. Erlenmeyer jun. hat meine absichtlich kurz gefaßte Kritik der Partialvalenzhypothese übersehen, denn in seinen späteren Mitteilungen werden zum Teil dieselben Gründe gegen die Richtigkeit derselben angeführt.

[3]) Ber. **33**, Hofmannrede LXIII.

[4]) Ann. Chem. **306**, 126—129.

zu sein. Thiele nimmt an, daß bei einer Doppelbindung tatsächlich zwei Affinitäten bis auf einen kleinen Rest verwendet werden. Bei der Addition zu doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen werden zunächst die Partialvalenzen, dann eine ganze Affinität beansprucht.

Nach diesen Annahmen können aber in der Thieleschen Benzolformel



$\overset{2}{C}$ und $\overset{6}{C}$ in ihrer Beziehung zu $\overset{1}{C}$ nicht identisch sein. Findet eine Addition an $\overset{1}{C}$ und $\overset{2}{C}$ statt, so werden nicht nur Partialvalenzen an $\overset{6}{C}$ und $\overset{3}{C}$ frei, sondern eine ganze Affinität wird aufgebraucht. Addiert man dagegen zu $\overset{1}{C}$ und $\overset{6}{C}$, so werden zunächst keine Partialvalenzen, sondern ganze Affinitäten an $\overset{2}{C}$ und $\overset{5}{C}$ frei; die Addition ist in diesem Fall nur durch eine Umlagerung der Doppelbindungen möglich. Es folgt, daß die Beziehungen von $\overset{2}{C}$ und $\overset{6}{C}$ zu $\overset{1}{C}$ nicht identisch sind, und die Annahme Thiele's, daß die „drei sekundären Doppelbindungen[1]) sich nicht mehr von den ursprünglichen drei Doppelbindungen unterscheiden, ist nicht aufrecht zu halten.

Nicht stichhaltiger sind die Thieleschen Erklärungen der geringen Additionsfähigkeit des Benzols und der Bildung isomerer Substitutionsderivate. Um das Additionsvermögen des Benzols zu erklären, nimmt Thiele an, daß an den Kohlenstoffatomen noch ein geringer Rest freier Affinität vorhanden ist und glaubt mit Armstrong[2]), daß Substitution als Additionsvorgang mit darauffolgender Abspaltung anzusehen ist.

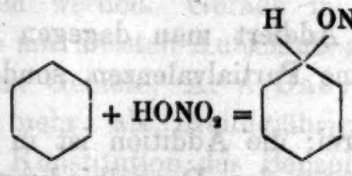
Da Addition zum Benzol, nach Thiele, nur in 1,2- und

[1]) Ann. Chem. 306, 126.
[2]) Journ. chem. Soc. 51, 261 (1889).

1,4-Stellung erfolgen kann, so erklärt sich aus diesen Verhältnissen das gleichzeitige Auftreten von o- und p-Derivaten.

Nach Armstrong soll sich der Addend, z. B. Brom, zu einem der sechs Kohlenstoffatome des Benzols addieren, worauf ein Zerfall des Additionsproduktes in Brombenzol und Bromwasserstoff erfolgt. Obwohl die Addition von einem Molekül Brom zu einem Kohlenstoffatom, das schon an drei andere Atome direkt gebunden ist, als eine bedenkliche Annahme erscheint, so kann man doch in diesem Falle wenigstens eine Vorstellung von dem Verlauf der Reaktion gewinnen; dies wird dagegen unmöglich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol.

Ist der Addend ein Elektrolyt, so kann er sich auch bei der Addition nur als ein solcher verhalten; Salpetersäure als Addend müßte in H und ONO_2 zerfallen, und die erst Phase der Nitrobenzolbildung müßte, nach Armstrong, folgende sein:



Ein solcher Körper könnte beim Zerfall nur Salpetersäure und Benzol liefern, und die Entstehung von Nitrobenzol bliebe völlig unerklärt.[1])

Zur Erklärung von o- und p-Substitution nimmt Armstrong an, daß sich die Addition an o- und p-Kohlenstoffatomen vollziehe, während m-Substitution nur bei solchen Monoderivaten des Benzols stattfinden könne, die ein ungesättigtes Radikal enthalten.[2]) Unvereinbar mit diesen in keiner Weise die Tatsachen erklärenden Annahmen erscheint das Verhalten einiger gesättigten Radikale, wie CCl_3, die den

---

[1]) Die durch Addition an den Benzolderivat entstehenden Verbindungen sind beständig; sie können daher nicht Zwischenstufen der Substitution darstellen. Vgl. Ber. 29, 1795.

[2]) Journ. Chem. Soc. 51, 263. Nach dieser Erklärung der m-Substitution müßte, beispielsweise, bei der Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol zunächst eine Addition des Halogens an N und O stattfinden, eine Voraussetzung, die offenbar unhaltbar ist.

zweiten Substituent ebenfalls zur m-Stellung dirigieren können.[1])

Obwohl Thiele zur Erklärung der gleichzeitigen Bildung von o- und p-Derivaten Armstrongs Auffassung heranzieht, wird bei seinen Betrachtungen die Substitution durch eine vorangehende Sprengung der Doppelbindung erklärt. Da Substitution beim Benzol leicht erfolgt, so muß die Addition ebenfalls leicht von statten gehen; die von Thiele hervorgehobene „geringe Additionsfähigkeit" des Benzols steht daher mit seiner Auffassung der Substitution im unlösbaren Widerspruch.[2])

Das Phenol.

Jedes ungesättigte Doppelsystem besitzt nach Thiele[3]) eine mehr oder weniger große Tendenz nach der Richtung eines vollständigeren Ausgleiches der Partialvalenzen.

Die Anwendung dieser Regel auf die Verhältnisse beim Phenol führt Thiele[4]) zu dem Schlusse, daß die Hydroxylkonstitution bei weitem beständiger als die Ketokonstitution ist, da erstere die gesättigtere Form darstellt. Die Unhaltbarkeit der Regel geht z. B. aus der Konstitution des Acetessigesters hervor, da dieser Körper nicht in der Enolform, sondern in der, nach der Partialvalenzhypothese weniger gesättigten Ketoform auftritt.

Aus der Abnahme der Oxydations- und Substitutionsfähigkeit des Phenols durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffes durch Äthyl oder Acetyl und der Zunahme derselben im Vergleich zum Benzol, schließt Thiele[5]), daß „im freien

---

[1]) Vgl. Ber. 34, 4035 (Fußnotiz).

[2]) Was die Additionsträgheit des Benzols anbelangt, ist hervorzuheben, daß die sogenannte p-Bindung nur durch Verlust der ungesättigten Kohlenstoffatome an potentieller Energie vor sich gehen kann, wodurch sie offenbar gegen Addition passiver werden. Daß ein solcher Energieverlust mit Auftreten der p-Bindungen in der Tat stattfindet, hat bekanntlich Stohmann (dies. Journ. [2] 43, 538; 48, 447) experimentell bewiesen. Zur Erklärung der Beziehung kann man annehmen, daß die p-Kohlenstoffatome im Benzol räumlich weiter voneinander entfernt sind, als die o-Kohlenstoffatome, weniger weit aber als die m-Kohlenstoffatome.

[3]) Ann. Chem. 306, 119.

[4]) Das. 306, 129. [5]) Das. 306, 129.

Phenol, resp. in den Salzen, bei den Schwingungen innerhalb des Moleküls vorübergehend auch die Ketoformen auftreten.“ Die Annahme, daß Phenol tautomer sei, steht im Widerspruch mit seinen Eigenschaften, z. B. seinem Verhalten gegen Phenylhydrazin. Da die Hydrazonbildung bei solchen Ketonen ein exothermischer Vorgang ist, so müßte sich das Phenol schließlich gänzlich als ein Keton gegen Phenylhydrazin verhalten, während bekanntlich keine Hydrazonbildung eintritt.

Anderseits ist Thiele's Annahme überflüssig, da durch den Ersatz von einem Wasserstoffatom eines Kohlenwasserstoffs durch Hydroxyl stets die Leichtigkeit der Oxydation und Substitution bei dem am meisten unter seinem Einfluß stehenden Wasserstoff stark erhöht wird. Auch die relative Stabilität des äthylierten und acetylierten Phenols ist eine verständliche Erscheinung, die in anderen einfachen chemischen Vorgängen ein Gegenstück findet. Äthylalkohol z. B. ist leicht oxydierbar, ersetzt man aber den Hydroxylwasserstoff durch Äthyl oder Acetyl, so erhält man relativ indifferente Körper.

Das Chinon.

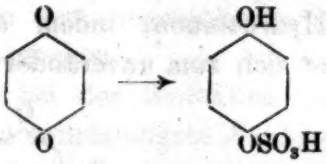
Im Chinon sind die Partialvalenzen der vier mittleren Kohlenstoffatome nicht verwendet, und aus einem unbekannten Grunde soll der Verlauf der Addition bei diesem Körper „in ganz außerordentlich hohem Grade von der Natur der Addenden abhängen.“[1])

Die Addition von zwei Bromatomen zu Chinon bildet nach Thiele ein Produkt, das im Kerne keine Partialvalenzen mehr aufweist; daher wird die Addition eines zweiten Moleküls Brom bedeutend erschwert. Dieser Schluß soll durch die tatsächlichen Verhältnisse bestätigt werden. Indessen vollzieht sich die Addition des zweiten Moleküls Brom nur wenig schwieriger, als die des ersten Moleküls[2]) und das Verhalten des Chinondibromürs gegen Brom steht daher im Widerspruch mit Thiele's Schluß. Zum Verständnis der Erscheinung ist übrigens keine besondere Hypothese nötig, da sie bei un-

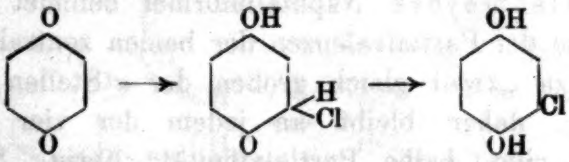
[1]) Thiele, Ann. Chem. **306**, 133.
[2]) Nef, dies. Journ. [2] **42**, 185.

gesättigten Körpern stets auftritt und offenbar mit dem teilweisen Verbrauch der freien Energie der ungesättigten Atome bei dem ersten Additionsvorgang in Verbindung steht.

Zur Erklärung von anderen Eigentümlichkeiten des Chinons kommt auch die Thielesche Neigungshypothese[1]) mit zur Anwendung. Bei der Bildung von Hydrochinon aus Chinon und schwefliger Säure addieren sich H und SO_3H an die Sauerstoffatome:



Dieser Annahme widerspricht die Tatsache, daß bei der Addition SO_3H sich stets als ein negatives Radikal, daher sich ganz wie das Chlor der Salzsäure verhalten würde. Für letztere Reaktion nimmt Thiele[2]) einen verschiedenen Additionsverlauf an:



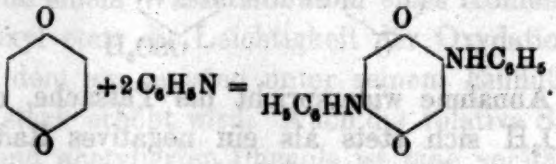
Diese Auffassung steht mit dem Experiment im direktem Widerspruch, da die erste Phase der Reaktion unter Bildung von Chlor und Hydrochinon verläuft.[3])

Bei der Anlagerung von Anilin zu Chinon geht der Rest C_6H_5NH an Kohlenstoff, da „der Stickstoff keine Neigung hat, sich direkt mit Sauerstoff zu verbinden."[2]) Thiele übersieht häufig bei der Anwendung seiner Neigungshypothese die Änderung, welche die Affinität eines Atoms durch den Einfluß anderer Atome in demselben Molekül erleidet. Stickstoff im molekularen Zustand zeigt beispielsweise keine Neigung zu Sauerstoff; daraus zu schließen, daß Stickstoff im Anilin sich ebenso verhält, ist angesichts der Oxydierbarkeit des Dimethylanilins zu Dimethylanilinoxyd[4]) offenbar unhaltbar. Ein zweites Bei-

[1]) Ann. Chem. 306, 92.
[2]) Thiele, Ann. Chem. 306, 134.
[3]) Sarauw, Ann. Chem. 209, 104; Clark, Amer. Chem. Journ. 14, 571.
[4]) Bamberger und Tschimmer, Ber. 32, 342.

spiel kommt auf der folgenden Seite vor: „Schwefel z. B. findet am Ammoniakrest keinen geeigneten Angriffspunkt.“ Indessen handelt es sich nicht um S, sondern um $-SO_3H$, daher um ein Radikal, dem entschieden eine Affinität zu den Ammoniakresten zukommt.

Die bei der Einwirkung von HSO_3H, HCl und $C_6H_5NH_2$ auf Chinon stattfindenden Reaktionen sind auf die starke Reduzierbarkeit des Körpers zurückführbar. Auch im letzten Fall bildet sich Hydrochinon, indem die negative Gruppe C_6H_5N entsteht, die sich zum unveränderten Chinon addiert:[1])



Das Naphtalin.

In Erlenmeyers Naphtalinformel befindet sich nach Thiele jede der Partialvalenzen der beiden zentralen Kohlenstoffatome zu „zwei gleich großen der α-Stellen in gleicher Stellung“[2]), daher bleibt an jedem der vier α-Kohlenstoffatomen eine „halbe Partialaffinität“ übrig. Sobald einmalige Addition in der 1,4-Stelle stattfindet, werden die Kohlenstoffatome des anderen Kerns inaktiv, weshalb der letztere die charakterischen Eigenschaften des Benzols zeigt.

---

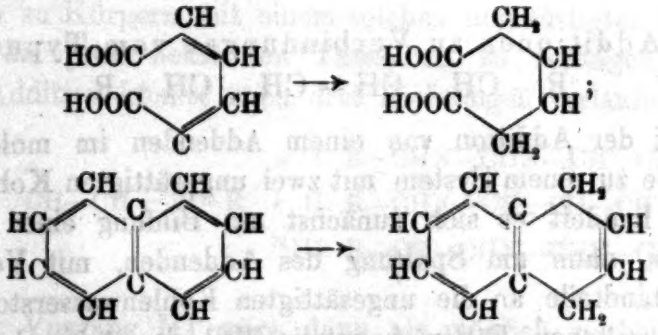
[1]) Die zweite Phase in der Einwirkung von HCl auf Chinon besteht nach Clark (Amer. Chem. Journ. 14, 571) in der Bildung von Chinhydron, welches durch Salzsäure in Hydrochinon und Chlor zerfällt. Die Entstehung von Chlorhydrochinon stellt daher die letzte Stufe der Reaktion dar. Es sind die beiden ersteren Vorgänge untrennbar verbunden; die Reduktion des Chinons ist jedenfalls von der exothermisch vor sich gehenden zweiten Phase der Reaktion abhängig. Auch der Zerfall des Anilins in C_6H_5N und H_2 wird nicht nur durch die Affinität des Chinons für H, sondern auch durch die exothermisch vor sich gehende Addition von C_6H_5N zu Chinon veranlaßt. Der letzte Vorgang schließt sich dem freiwilligen Übergang von gewissen Nitrosoalkanen in Isonitroderivate, oder von gewissen Diazoverbindungen in Hydrazone, an. Diese Erklärung scheint mir einfacher, als die früher von Kehrmann (Ber. 31, 977) angegebene.

[2]) Thiele, Ann. Chem. 306, 138.

Meiner Meinung nach handelt es sich beim Naphtalin nur um Änderungen in den Eigenschaften der Methingruppen des einen Kerns, die durch die ungesättigten, negativen Gruppen des andern veranlaßt werden.

Markwald[1]) und Henrich[2]), sowie Thiele[3]), haben den Einfluß von —CH—CH— experimentell ermittelt. Diese Wirkung kommt in Erlenmeyers Naphtalinformel zum Vorschein, und zwar muß sie sich hauptsächlich in Bezug auf die Atome der direkt an dem ungesättigten Radikal gebundenen Gruppen bemerkbar machen.

Es handelt sich bei der Reduktion der Mukonsäure und des Naphtalins um die vollständigste Analogie; in beiden Fällen lagern sich die Wasserstoffatome an die negativsten der ungesättigten Kohlenstoffatome:



Sobald die α-Kohlenstoffatome des einen Kerns reduziert sind, kommt es nicht mehr auf die direkte Wirkung von ungesättigten Kohlenwasserstoffgruppen an, und der intakte Kern zeigt nun die charakteristischen Eigenschaften des Benzols. Bei der Substitution oder bei der Oxydation greifen die Reagentien den am meisten unter negativem Einfluß stehenden α-Wasserstoff zuerst an; dies entspricht vollkommen dem Verhalten der Fettsäure; deren α-Wasserstoffatome zuerst in Reaktion treten.[4])

[1]) Thiele, Ann. Chem. 279, 1; Ber. 28, 1501.
[2]) Das. 31, 2103.
[3]) Das. 33, 666.
[4]) Chlor wirkt allerdings substituierend auch in entfernteren Stellen ein; beim Naphtalin handelt es sich um den Einfluß eines weit geringer negativen Radikals als Carboxyl und Chlor muß deshalb hauptsächlich α-Wasserstoffe angreifen, vgl. Ber. 34, 4034.

Von einer weiteren Kritik der Thieleschen Betrachtungen sei abgesehen, es sei nur darauf hingewiesen, daß Thiele darauf verzichtet hat, die letzten Konsequenzen aus seiner Hypothese zu ziehen. Sobald es sich um ein Benzolderivat handelt, das Carbonyl oder eine ähnliche, ungesättigte Gruppe direkt an den Kern gebunden enthält, müßte die Verbindung ihren aromatischen Charakter verlieren, da die auftretenden „halben" Partialvalenzen den symetrischen Aufbau des Sechsrings zerstören.[1]) So müßten sich z. B. Benzoesäure mit Halogenwasserstoff, Terephtalsäure mit Halogenen zu Additionsprodukten vereinigen. Anderseits müßten gewisse ausgeprägt ungesättigte Verbindungen wie Maleïnsäure außer Stande sein, Brom zu addieren, da die einzigen vorkommenden Partialvalenzen am Sauerstoff auftreten.[2])

Additionen zu Verbindungen vom Typus R – CH : CH – CH : CH – R.

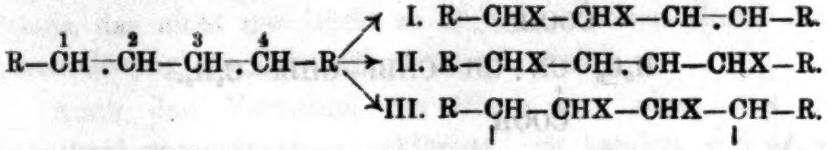
Bei der Addition von einem Addenden im molekularen Zustande zu einem System mit zwei ungesättigten Kohlenstoffatomen handelt es sich zunächst um Bildung eines Doppelmoleküls, dann um Spaltung des Addenden, mit Verteilung der Bestandteile an die ungesättigten Kohlenwasserstoffatome. Nur in seltenen Fällen kann ein Teil des Addenden intermediär im freien Zustande auftreten, da im allgemeinen der ungesättigte Kohlenstoff nicht nur Affinität für Wasserstoff, sondern auch für nichtmetallische Elementaratome und negative Radikale aufweist. Auch bei einem Körper der ein Doppelsystem ungesättigter Kohlenstoffatome enthält, bildet sich bei einer Addition zunächst das Doppelmolekül; bei der Verteilung des Addenden handelt es sich nicht um zwei, sondern um vier ungesättigte Kohlenstoffatome, deren Affinität zu den Bestandteilen des Addenden eine verschiedene sein kann.

Liegen die Affinitätsverhältnisse von Brom zu den ungesättigten C-Atomen des Systems $R-\overset{1}{C}H:\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H:\overset{4}{C}H-R$

[1]) Thiele, Ann. Chem. 306, 112, 132.
[2]) Das. S. 104.

derart, daß $\overset{1}{C}$ und $\overset{4}{C}$ die Energie des Halogens bedeutend besser als $\overset{2}{C}$ und $\overset{3}{C}$ ausgleichen, ferner, daß die Addition an $\overset{1}{C}$ und $\overset{4}{C}$ mit einer symmetrischen Verteilung der negativen Gruppe CHBr gegen die positiveren Kohlenwasserstoffgruppen des Additionsproduktes erfolgen würde, so werden die Bedingungen zu einer Umlagerung der Doppelbindung erfüllt. Durch Aufnahme von Brom an $\overset{1}{C}$ und $\overset{4}{C}$ werden sie gesättigt; daher muß gebundene Energie an $\overset{2}{C}$ und $\overset{3}{C}$ momentan potentiell werden und es muß sofort zwischen ihnen der Zustand der Doppelbindung auftreten.

An der Hand dieser Vorstellung sind sämtliche, über Addition zu Körpern mit einem solchen ungesättigten Doppelsystem bis jetzt bekannten Tatsachen zu verfolgen. Eine solche Addition könnte nach drei Richtungen verlaufen:



Der Vorgang III wäre dann als möglich zu betrachten, wenn $\overset{2}{C}$ und $\overset{3}{C}$ eine größere Affinität zum Addenden zukämen als $\overset{1}{C}$ und $\overset{4}{C}$; er ist aber unter bis jetzt bekannten Bedingungen deshalb auszuschließen, da die Addition nur mit Entstehung eines vier- oder achtgliederigen Ringderivats vor sich gehen kann, und ein solcher Verlauf der Addition wäre sicherlich gegen den nach I oder II endothermisch.

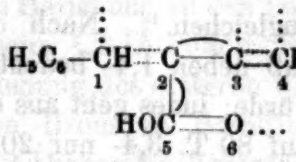
Bekanntlich addiert sich Wasserstoff leicht zu zwei, an einander geketteten, ungesättigten C-Atomen, die direkt an Carboxyl gebunden sind; weit schwieriger geht die Addition vor sich, wenn einer der ungesättigten C-Atome in der α- und der zweite in der β-Stellung vorkommt. Stellt R im obigen System Carboxyl dar, so sollte mit Wasserstoff als Addend die Addition nach II verlaufen, da er nicht nur an beiden Enden direkt unter den Einfluß des Karboxyls kommt, sondern auch die positivste Gruppe (Methylen) der Verbindung

eine symmetrische Verteilung gegen die negativen Gruppen zeigt.[1])

Mit Anwendung von Brom als Addend, kehren sich die Verhältnisse um. Nach II käme das Halogen an die C-Atome, welche die schwächere Affinität zu demselben besitzen; außerdem befände es sich in gesteigertem Maß unter den Einfluß des Sauerstoffs. Es sind also die Bedingungen zur Entstehung von einem Produkt, das der Formel I entspricht, vorhanden.

Die Konstitution des Mukonsäuredibromürs[2]) ist nicht festgestellt, dagegen liegt ein analoger Fall in der Addition von Brom zu Phenylcinnamenylakrylsäure vor. In der folgenden Mitteilung ist der Beweis geführt, daß der Vorgang nicht, wie Thiele[3]) angenommen hat, mit Bildung eines 1,4-Dibromürs vor sich geht, sondern, der Hauptsache nach, der obigen Anschauungsweise entsprechen:

$$H_5C_6-CN.CH-CH.CH-C_6H_5 + Br_2 =$$
$$\quad\quad\quad



Sie enthält eine sogenannte „gekreuzte Doppelbindung“; da nach Thiele Wasserstoff nur dann leicht aufgenommen wird, wenn der ungesättige Körper das System $\overset{\vdots}{C}H=CH-C=\overset{\vdots}{O}$ einschließt, so finden die Wasserstoffatome ihre schließlichen Lagerungsstellen an $\overset{1}{C}$ und $\overset{2}{C}$. Es soll daher dieses durch „die gewöhnlichen Anschauungen über Reduktion der ungesättigten Säuren [1]) nicht vorauszusehende Resultat durch die Partialvalenzhypothese erklärt werden.

Diese Erklärung beruht auf unrichtigen Voraussetzungen und Schlüssen. Die Behauptung, daß leicht vor sich gehende Wasserstoffaddition nur durch Anwesenheit vom Carbonyl ermöglicht wird, steht im Widerspruch mit dem Verhalten des Tolans, das nicht nur leicht zu Stilben, sondern (durch Na in Alkohollösung) zu Dibenzyl reduziert wird. [2])

Auch das Verhalten der Säure ist, ohne eine neue Hypothese vorauszusetzen, erklärbar. Es handelt sich um eine Konstitution, die gegen die Carboxylgruppe asymmetrisch gebaut ist; die Verbindung kann einerseits als eine α-substituierte Zimmt-, andererseits als eine α-substituierte β-Benzalpropionsäure aufgefaßt werden. Zieht man in Betracht, dass die Zimmtsäure sehr leicht, die β-Benzalpropionsäure dagegen sehr schwer reduzierbar ist, so wird die Wasserstoffaufnahme an die ungesättigten C-Atome des Zimmtsäurerestes ohne weiteres verständlich. Wendet man Brom als Addend an, so verteilt sich dasselbe an $\overset{3}{C}$ und $\overset{4}{C}$ und $\overset{1}{C}$ und $\overset{4}{C}$. Die Aufnahme des Halogens an $\overset{3}{C}$ und $\overset{4}{C}$ entspricht nicht der Partialvalenzhypothese. Es hat aber dieser unerwartete Verlauf der Addition seinen Grund darin, daß die Partialvalenz 2 nach 5 sowie nach 3 in Anspruch genommen wird; es reicht dieselbe daher nicht aus,

[1]) Thiele, Ann. Chem. 306, 113.
[2]) Aronstein und Hollemann, Ber. 21, 2833.

um 3 vollkommen auszugleichen.[1]) Nach dieser Erklärung könnte man erwarten, daß neben 1,4- bedeutend weniger von 3,4-Dibromür auftreten würde; indes geht aus den Thieleschen Versuchen hervor, daß auf 80 T. 3,4- nur 20 T. 1,4-Dibromür gebildet werden. Es liegt also der experimentelle Beweis vor, daß einer „halben" Partialvalenz eine viermal stärkere Kraft als einer ganzen Partialvalenz zukommt!

Das Verhalten von Dibenzalpropionsäure gegen Wasserstoff bedarf wohl keiner weiteren Auseinandersetzung, anders liegt es bei der Bromaddition. Bekanntlich tritt Phenyl als schwach negatives Radikal auf; dessen ungeachtet gilt das Gesetz, daß bei der Addition von einem Reagens an Phenylacetylen oder Stilben der negative Teil desselben sich an die direkt an den Kern gebundenen ungesättigten C-Atome anlagert[2]); auch mit β-Benzalpropion- und Zimmtsäure findet der gleiche Additionsverlauf statt.[3])

Die Entstehung eines 1,2-Dibromürs ist ausgeschlossen, da Halogen dadurch die ungünstige α-Stelle gegen Carboxyl einnehmen müßte. Ein solcher Verlauf wäre offenbar endothermisch verglichen mit der Bildung von 3,4-Dibromür. Zieht man nur die Affinitäten der ungesättigten Atome in Betracht, so ist die Bildung des 1,4-Dibromürs bevorzugt; indessen werden dadurch die negativen Gruppen C_6H_5CHBr symmetrisch gegen den negativen inneren Kern verteilt, was nicht der Fall ist bei der 3,4-Addition. In dieser Reaktion liegen offenbar die Bedingungen vor, daß das Verteilungsprinzip ins Spiel kommen würde; die Entstehung eines Gemisches von 3,4- und 1,4-Dibromür hätte man voraussehen können. Handelt es sich um eine Verbindung, worin das schwach negative Phenyl durch das positive Methyl ersetzt wäre, so könnte man erwarten, daß sich das Entstehungsverhältnis der Dibromüre umkehren würde.

Bei der Addition von Brom zu

$$\overset{1}{H_3C} - \overset{2}{CH} = \overset{3}{CH} - \overset{4}{CH} = CH - CH_3$$

kommt bei der Bildung des 1,4-Dibromürs nicht nur das Halogen an die positiveren der ungesättigten C-Atome, sondern es steht

[1]) Thiele, Ann. Chem. **306**, 147—148.
[2]) Dies. Journ. [2] **60**, 436.
[3]) Jayne, Ann. Chem. **216**, 102; Erlenmeyer, Ber. **13**, 304.

in einer innigeren Beziehung zu den positiven Kohlenwasserstoffgruppen als es beim 1,2-Dibromür der Fall ist; die fast ausschließliche Entstehung des ersteren wäre zu erwarten. Auch bei der Addition von Brom zu Butadïen[1]) ist die Bildung von 1,4- der von 1,2-Dibromür bevorzugt, da im ersteren das Halogen sich symmetrisch an die positiveren der C-Atome anlagert, und auch die Methylengruppen symmetrisch gegen Brom und die negative Gruppe —CH . CH— verteilt werden.[2]) Der Verlauf der Addition beim Butadïen ist besonders interessant, da er gewissermaßen den Vorgang beim Benzol einschließt; er soll daher näher betrachtet werden.

Die Anlagerung eines Moleküls Wasserstoff zum Butadïen kann mit Entstehung von zwei isomeren Butenen vor sich gehen:

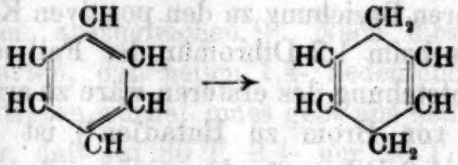
$$H_2C . CH—CH . CH_2 \begin{cases} \nearrow \text{I. } H_2C—CH_2—CH . CH_2 \\ \searrow \text{II. } H_2C—CH . CH—CH_3 \end{cases}$$

Der Vorgang I ist nach einer Richtung hin der bevorzugteste, da die Addition teilweise an CH stattfindet, daher an das C-Atom, welches die größte Affinität zum Wasserstoff besitzt. Hingegen sind in II. die positiven Kohlenwasserstoffgruppen (CH_3) symmetrisch gegen den negativen Kern verteilt, deshalb kommt II. die größere Bildungswärme zu. Es handelt sich bei dieser Addition um einen Streit der Faktoren, die den Verlauf derselben bedingen, und es mußte ein Gemisch der isomeren Butene resultieren.

Obwohl Benzol als ein substituiertes Butadïen angesehen werden kann, so liegen doch die Verhältnisse bei den Additionsvorgängen deshalb verschieden, da Wasserstoffatome der Endkohlenwasserstoffgruppen durch eine negative Gruppe, —HC . CH—, ersetzt werden. Es muß die Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen an Benzol größtenteils nach

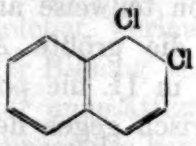
[1]) Griner, Compt. rend. **116**, 724; **117**, 553; Thiele, Ann. Chem. **308**, 333.

[2]) Das von Griner und Thiele beobachtete, als Nebenprodukt auftretende, flüssige Dibromür stellt wohl das 1,2-Derivat dar. Es ist ersichtlich, daß beim Butadïen die Entstehung von 1,4-Dibromür relativ weniger bevorzugt ist, als beim Dimethylbutadïen der Fall ist.



verlaufen; denn die ungesättigten C-Atome des Benzols weisen das gleiche Affinitätsverhältnis zum Addenden auf und p-Addition führt zur Entstehung einer Verbindung, worin die positiven Gruppen (CH_2) symmetrisch gegen die negativen Gruppen (CH—CH) verteilt sind.

Bei der Addition von Chlor zum Benzol liegen die Verhältnisse anders, obwohl die ungesättigten C-Atome die gleiche Affinität zu Chlor besitzen, denn p-Addition würde mit Bildung einer Struktur stattfinden, in welcher die negative Gruppe CHCl in die intimste Beziehung zu CH—CH kommen würde. Mit Benzol ist eine solche teilweise Addition von Chlor allerdings nicht ausgeführt worden; dagegen kennt man ein Naphtalindichlorür, welchem die Konstitution



zukommen muß. Daß die Verbindung in der Tat ein o-Derivat darstellt, geht aus ihrem Verhalten gegen Alkalien hervor; denn es entsteht bei der Salzsäureabspaltung etwas β-Chlornaphtalin neben α-Chlornaphtalin [1]) und die Bildung des ersteren aus einem p-Additionsprodukt wäre unverständlich. [2])

Es ist im Obigen der Versuch gemacht worden, die interatomaren und intermolekularen Energieverhältnisse zu beleuchten. Man kann einen Schritt weiter gehen und versuchen, die Wirkungsweise der Atome auf korpuskulare Energetik zurückzuführen.

---

[1]) Armstrong und Wynne, Proc. Chem. Soc. 1890, 85.

[2]) Die vorwiegende Entstehung von α-Chlornaphtalin bei dieser Abspaltung entspricht den in der aliphatischen Reihe vorkommenden Verhältnissen.

Die einfachste Hypothese über die Entstehung der Materie liegt in der Annahme zweier Urstoffe, den Trägern entgegengesetzter, ausschließlich potentiell chemischer Energien. Diese verwandelten sich in einer langen Reihe entropisch verlaufender Vorgänge in die mannigfaltigen Energieformen, die heute wirksam sind.

Das Entropiegesetz gestattet den Schluß, daß die Beziehungen zwischen den Korpuskeln analog denen waren, die wir zwischen den Atomen kennen. Es ginge daher die Atombildung unter mehr oder minder vollständigem Ausgleich der korpuskularen Energien vor sich. Stellt man sich vor, daß bei der Bildung von Atomen die potentiellen Energien der Korpuskeln sehr vollständig ausgeglichen, d. h. gebunden werden, so resultieren passive Stoffe, wie beispielsweise die Edelgase, deren Atome keinen zur Bildung mehratomiger Moleküle hinreichenden Überschuß an freier Energie aufweisen. Verhältnismäßig aktive Atome zeigen zuweilen einen analogen Ausgleich ihrer überschüssigen freien Energien erst, wenn sie zum Moleküle zusammentreten. So erklärt sich die chemische Indifferenz des Stickstoffs.[1])

Nach dieser Vorstellung sind die chemischen Eigenschaften der Elementaratome in erster Linie eine Funktion der relativen Anzahl von positiven zu negativen Korpuskeln und des Verhältnisses ihrer potentiellen zur gebundenen Energie; weit untergeordnet ist der Einfluß der Masse, die nur bei den additiven physikalischen Eigenschaften die Hauptrolle spielt.

Das periodische System bildet eine augenfällige Illustration für diese dualistische Auffassung. Die Mendeljeffsche Deutung der periodischen Regelmäßigkeiten, es seien die chemischen Eigenschaften eines Elementaratoms eine Funktion seiner Masse, wird durch die Erscheinung widerlegt, daß der

[1]) Es erscheint möglich, daß am Ende des korpuskularen Zeitalters die Bedingungen zur Entstehung unveränderlicher Atome nicht mehr gegeben waren. Es kann daher bei Elementen mit sehr hohem Atomgewicht, *wie es beim Radium der Fall zu sein scheint*, ein reversibler Vorgang eintreten, indem ein allmählicher Zerfall in korpuskulare Energieen zustande kommt.

geringe Massenzuwachs, der eine stetige Änderung der chemischen Eigenschaften des Atoms bedingen kann, in vielen Fällen eine sprungweise Umwandlung nach sich zieht.[1]) Man kann allerdings annehmen, daß das periodische Gesetz in mehrfachen Beziehungen einem wirklichen Naturgesetz parallel läuft, dessen Erkenntnis einen tiefgehenden Einblick in die Genese der Elementarstoffe gewähren würde.

---

[1]) Man vergleiche beispielsweise Atommassen und chemische Eigenschaften von As (75), Se (79,1), Br (80) und Rb (85,4).

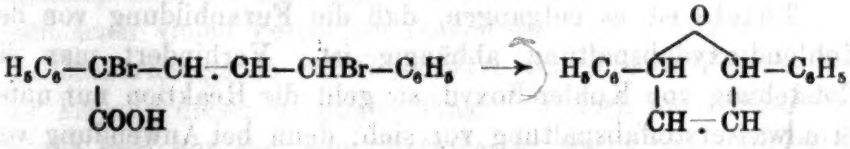
Über die Konstitution des Phenylcinnamenylakrylsäuredibromids;

von

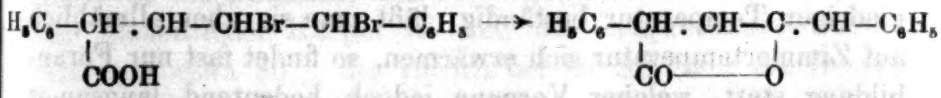
Arthur Michael und Virgil L. Leighton.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von Tufts College.)

Nach Thiele und Rößner[1]) entstehen bei der Addition von Brom zu Phenylcinnamenylakrylsäure etwa 80% eines bei 175° schmelzenden Dibromids, und daneben ein amorphes, bromhaltiges Produkt, das, mit Zinkstaub behandelt, die ursprüngliche Säure zurückliefert. Thiele nimmt an, daß sich bei dem ersteren der beiden Produkte das Halogen in der 1,4-Stellung zur Karboxylgruppe befindet, da durch Behandlung mit Soda Diphenylhydrofuran gebildet wird:



Im Widerspruch mit einer solchen Konstitution steht das Verhalten des Dibromids beim Erhitzen mit Diäthylanilin, wobei Kornikularlakton gebildet wird, ein Vorgang, welcher auf eine 3,4-Stellung des Broms hinweist:



Es ist Thiele keineswegs entgangen, wie wichtig diese Reaktion für die Feststellung der Konstitution des Dibromids ist; zur Erklärung eines solchen „anormalen" Verlaufs untersuchte er das Verhalten von phenylcinnamenylakrylsaurem Diäthylanilin gegen Diäthylanilinbromhydrat bei 400°. Vor Zusatz des Bromhydrats fand nur eine geringe Kohlensäureentwickelung statt, während sie nach Zusatz desselben lebhaft

[1]) Ann. Chem. 306, 209.

unter Bildung von Diphenylbutadiën vor sich geht. Hierin glaubt Thiele[1]) eine Erklärung der Laktonbildung zu erblicken. Mit Diäthylanilin solle das Säuredibromid zum Teil in Phenylcinnamenylakrylsäure und Brom zerfallen, wodurch Diäthylanilinbromhydrat gebildet wird. Dieses wiederum werde sich dissoziieren, und der dabei freiwerdende Bromwasserstoff lagere sich an unverändertes Säuredibromid unter Bildung eines Additionsproduktes an, und abermalige Abspaltung von Bromwasserstoff führe zum Kornikularlakton.

Bei Behandlung von Phenylcinnamenylakrylsäuredibromid mit Diäthylanilin muß zunächst das entsprechende Salz der Base entstehen und gemäß der bekannten Wirkungsweise des Diäthylanilins muß ein Überschuß desselben eine Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung von phenylbromcinnamenylakrylsaurem Diäthylanilin bewirken. Ließe man selbst die Thieleschen, ganz ohne Analogie dastehenden Annahmen gelten, so wäre damit seiner Erklärung wenig geholfen; denn die Laktonbildung findet schon bei 150° statt, einer Temperatur, bei welcher Diäthylanilinbromhydrat noch nicht dissoziiert wird.

Thiele ist es entgangen, daß die Furanbildung von der Kohlendioxydabspaltung abhängig ist. Verhindert man die Entstehung von Kohlendioxyd, so geht die Reaktion nur unter Bromwasserstoffabspaltung vor sich; denn bei Anwendung von Ester des Dibromids führt die Wirkung des Alkalis, unabhängig von den angewandten Mengenverhältnissen, stets zur Bildung von phenylbromcinnamenyakrylsaurem Ester. Die Lösung von Natriumsalz des Säuredibromids ist ferner bei niedriger Temperatur beständig; läßt man sie aber allmählich auf Zimmertemperatur sich erwärmen, so findet fast nur Furanbildung statt, welcher Vorgang jedoch bedeutend langsamer vor sich geht, als die durch Anwendung von überschüssigem Alkali bewirkte Bromwasserstoffabspaltung.

Aus diesen Versuchen läßt sich eine Vorstellung von der Wirkungsweise des Alkalis gewinnen. Handelt es sich um das Salz allein oder mit nur wenig überschüssigem Alkali, so sind die Bedingungen zur Bromwasserstoffabspaltung nicht gegeben; dagegen findet eine allmähliche Zersetzung in der Richtung statt,

---

[1]) Ann. Chem. 306, 207.

daß sich γ-Halogen mit dem Alkali des Salzes unter Kohlensäureabspaltung verbindet. Ist jedoch viel überschüssiges Alkali zugegen, so geht die raschere Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung von phenylcinnamenylakrylsaurem Alkali vor sich.

Eine endgültige Entscheidung der Konstitution des Dibromids könnte durch gemäßigte Oxydation desselben geführt werden, wobei aus 1, 4- und 3, 4-Säuredibromid verschiedene Produkte entstehen müssen:

(1,4) $H_5C_6-CBr-CH-CH-CHBr-C_6H_5 \rightarrow 2\,H_5C_6-CBr=(COOH)_2$
$\qquad\qquad\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\qquad COOH$

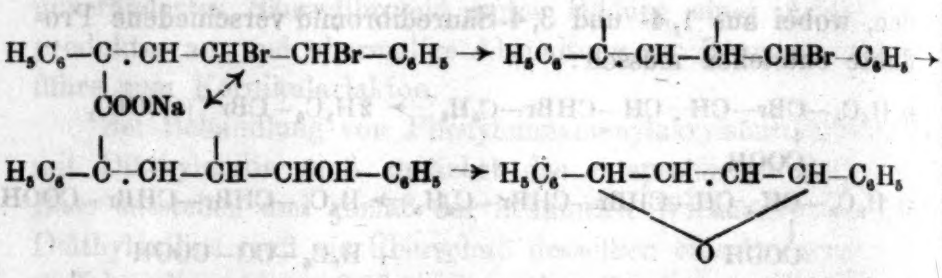
(3,4) $H_5C_6-CH-CH-CHBr-CHBr-C_6H_5 \rightarrow H_5C_6-CHBr-CHBr-COOH$
$\qquad\qquad\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\qquad COOH \qquad\qquad\qquad + H_5C_6-CO-COOH$

Der Ausführung dieser Oxydation standen jedoch ganz unerwartete Schwierigkeiten entgegen. Arbeitete man in saurer Lösung, so wurden die intermediären Oxydationsprodukte zerstört, während bei Gegenwart von Alkali zunächst Bromwasserstoff abgespalten wurde, infolgedessen wir nur die Oxydationsprodukte der Phenylbromcinnamenylakrylsäure erhielten. Erst nach vielen Versuchen fanden wir in der Anwendung von Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Aceton[1]) einen Weg zur Lösung dieser wichtigen Frage. Jedoch auch dieses Verfahren gab nur mit dem Methylester, nicht mit dem Säuredibromid gute Resultate. Es gelang, aus den Oxydationsprodukten des Esters neben Benzoësäure Zimmtsäuredibromid und Benzoylameisensäuremethylester zu isolieren. In Anbetracht der Tatsache, daß der angewandte Dibrommethylester ein einheitlicher Körper ist und die entsprechende Dibromsäure zu etwa 80% der Theorie bei der Addition von Brom zu Phenylcinnamenylakrylsäure entsteht, ist bewiesen, daß das Halogen bei der Bromaddition zum größten Teil in der 3, 4-Stellung zur Karboxylgruppe aufgenommen wird.

Wie soll die Bildung von Diphenyldihydrofuran aus dem Salze des 3, 4-Säuredibromids erklärt werden? Letzteres enthält ein Alkaliatom in der siebenten Stelle zum Brom, und es ist daher ein Streben zur Bildung eines γ-Laktonderivats vorhanden. Im vorliegenden Falle kann sich aber ein anderes

[1]) J. Sachs, Ber. 34, 497.

Ringsystem bilden, dessen Stabilität die des Laktons bedeutend überwiegt. Dieses Ziel wird dadurch erreicht, daß γ-Brom durch Hydroxyl ersetzt wird und mit gleichzeitiger Kochsalzbildung und Kohlendioxydabspaltung eine innere Umlagerung des entstandenen Körpers zu einem Dihydrofuranderivat vor sich geht[1]):



Ihrem Wesen nach steht die angenommene Umlagerung des ungesättigten Karbinols in das Dehydrofuranderivat in engem Zusammenhang mit der von Gabriel und Michael[2]) entdeckten und von Fittig[3]) verallgemeinerten Überführung von ungesättigten Säuren in γ-Laktone:[4])

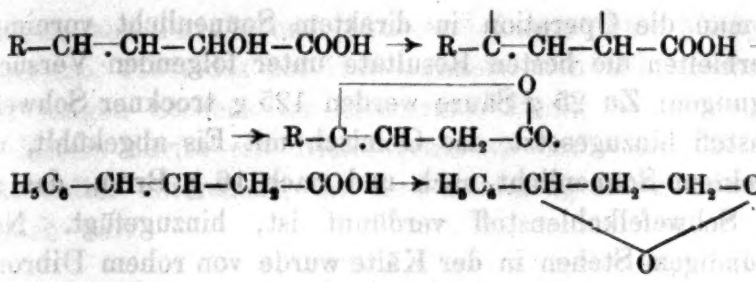
---

[1]) Der Übersicht wegen werden mögliche Zwischenstufen der Reaktion angeführt.

[2]) Ber. 10, 2203.

[3]) Ber. 16, 373.

[4]) Die o-Zimmtkarbonsäure geht beim Schmelzen völlig in das isomere Lakton über, während bei den ungesättigten Fettsäuren der Übergang durch verdünnte Mineralsäuren vermittelt wird. Bei der Verwandlung von Benzal-α-hydroxypropionsäure in γ-Benzoylpropionsäure (vgl. Meyer-Jacobson, Lehrb. II, 733) kann die gleiche innere Umlagerung als erste Zwischenstufe auftreten. Gegen diese Annahme hat vor kurzem Erlenmeyer jun. (Ber. 36, 919) den Einwand erhoben, daß ein solches, auf anderem Weg dargestelltes Hydroxylakton nicht in die entsprechende γ-Ketosäure verwandelt werden kann. Nach Erlenmeyer jun. handelt es sich um eine direkte Wanderung der Hydroxylgruppe, eine Umlagerung, die der Zersetzung von Alkohol in Äthylen und Wasser ähnlich sein soll. Bei der Addition von Alkohol zu ungesättigten Kohlenstoffatomen kann aber der Addend nur als Elektrolyt, das heißt als H und $H_5C_2O^-$, auftreten. Die Erlenmeyersche Erklärung nimmt eine innermolekulare Addition an, geht dabei von der unhaltbaren Ansicht aus, daß die Carbinolgruppe in die Hydroxyl- und eine andere Gruppe zerfallen kann. Wahrscheinlicher ist es die Annahme, daß bei den $\Delta^{\beta\gamma}$-α-Hydroxysäuren die α-Hydroxylgruppe mit γ-Wasserstoff unter Wasserbildung austritt, indem gleichzeitig eine innere Addition vor sich geht.



Das von Thiele und Rößner[1]) neben dem kristallinischen Dibromid (Schmelzp. 181°) erhaltene amorphe Produkt besitzt auch die Zusammensetzung eines Phenylcinnamenylakrylsäuredibromids. Behandelt man dasselbe mit einer Lösung von 1 bis 2 Mol. Kali in Methylalkohol, so entsteht Diphenyldihydrofuran in guter Ausbeute, während überschüssiges Kali, neben geringer Mengen des Furanderivats, ein Gemisch von zwei neuen Phenylbromcinnamenylakrylsäuren liefert. Das amorphe Dibromid stellt aber keinen einheitlichen Körper dar; nach dessen Überführung in Methylester gelang es uns, ihn in ein kristallinisches und in ein amorphes Produkt zu zerlegen.

Der kristallinische Ester (Schmelzp. 134°) liefert mit Alkali einen Phenylbromcinnamenylakrylmethylester (Schmelzpunkt 82°), welcher mit dem von Thiele und Rößner aus ihrem Dibrommethylester (Schmelzp. 118°) gewonnenen isomer ist. Bei der Oxydation desselben wurde ein Gemisch von Benzoylameisensäuremethylester und Benzoesäure erhalten; es gelang uns nicht, die Bildung von Zimmtsäuredibromid nachzuweisen. Bei der Addition von Brom zu Phenylcinnamenylakrylmethylester entsteht (60%) neben Thiele's Dibromid (Schmelzp. 118°) ein amorphes Produkt, anscheinend ein Stereomeres, da bei der Behandlung mit Kali, sowie mit Kaliumpermanganat die gleichen Reaktionsprodukte entstehen.

Experimenteller Teil.

Addition von Brom zu Phenylcinnamenylakrylsäure.

Bei der Wiederholung der Addition nach Thieles Vorschrift[2]) fanden wir, daß ein reineres Dibromid gewonnen wird,

[1]) Ann. Chem. 306, 209. [2]) Das. 306, 209.

wenn man die Operation in direktem Sonnenlicht vornimmt. Wir erhielten die besten Resultate unter folgenden Versuchsbedingungen: Zu 25 g Säure werden 125 g trockner Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt, das Gemisch mit Eis abgekühlt, und in direktem Sonnenlicht nach und nach 16 g Brom, das mit wenig Schwefelkohlenstoff verdünnt ist, hinzugefügt. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wurde von rohem Dibromid abfiltriert, welches 24 g wog und bei 177°—178° unter geringfügiger Bräunung schmolz. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbad wurde der Rückstand mit einem Gemisch von Benzol- und Petroläther ausgezogen und der ungelöste Teil (6 g) mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, wobei noch weitere 3,5 g bei 174°—175° schmelzendes Dibromid gewonnen wurden. Aus Alkohol umkristallisiert, stieg der Schmelzpunkt auf 180°—181°. Die Mutterlaugen von Benzol und Petroläther hinterließen beim Abdampfen 11,5 g eines dicklichen Öls, welches beim Stehen im Vakuum zu einer Masse vom Schmelzpunkt 100°—125° erstarrte. Obwohl es nicht gelang, dieselbe in kristallisierten Zustand überzuführen, geht aus einer Brombestimmung hervor, daß sie ebenfalls die Zusammensetzung eines Phenylcinnamenylakrylsäuredibromids besitzt.

0,301 g Substanz gaben 0,2788 g AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2Br_2$:	Gefunden:
Br	39,0	39,1 %

Das amorphe Dibromid (11 g) wurde durch vierstündiges Erhitzen mit einem Gemisch von 3 Teilen Methylalkohol und 0,2 Teil konzentrierter Schwefelsäure esterifiziert. Nach Abdestillieren von etwa zwei Dritteln des Alkohols schied sich ein Öl aus, das beim Stehen zum Teil erstarrte. Durch Behandlung des Gemisches mit Äther wurden 2,6 g eines Methylesters erhalten, dessen Schmelzpunkt beim Umkristallisieren aus Holzgeist von 125°—130° auf 133°—134° stieg.

0,2225 g Substanz gaben 0,1962 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2Br_2$:	Gefunden:
Br	37,7	37,5 %.

Diese Verbindung bildet sechsseitige Prismen, die in heißem Alkohol und Äther leicht löslich sind. Sie ist isomer

mit dem von Thiele und Rößner[1]) dargestellten Methylester (Schmelzp. 118°) des bei 181° schmelzenden Dibromids. Der trotz langen Stehens im Eisschrank flüssig bleibende Anteil des Esters dürfte ein drittes Isomeres enthalten. Er wurde nicht weiter untersucht, da eine Reinigung des Produkts unmöglich war.

Addition von Brom zu Phenylcinnamenylakrylsäuremethylester.

Ein Teil der Säure wurde mit 4 Teilen Methylalkohol und 0,1 Teil konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wurde Wasser und dann Natriumkarbonatlösung bis zur bleibenden Alkalinität des Gemisches zugefügt, und der zunächst als Öl ausgeschiedene, alsbald kristallisierende Methylester zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert. Er bildet schräg abgestumpfte, dicke Prismen vom Schmelzp. 82°—83°, die leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol löslich sind:

0,1620 g Substanz gaben 0,4841 g CO_2 und 0,0933 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	81,8	81,5 %
H	6,1	6,4 %.

20,8 g des Esters wurden in trocknem Chloroform gelöst, die Lösung gut abgekühlt und, nach und nach, im Sonnenlicht mit 13 g Brom, das mit 50 g Chloroform verdünnt war, versetzt. Nach teilweisem Abdestillieren des Lösungsmittels und längerem Stehen des Rückstandes im Vakuum wurde die theoretische Ausbeute einer halbfesten Masse erhalten, von der nach der Extrahierung mit wenig kaltem Holzgeist 13,4 g eines kristallinischen Dibromesters zurückblieben. Nach Umkristallisieren aus Methylalkohol waren der Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Esters die der Thiele-Rößnerschen Verbindung (Schmelzp. 118°). Der in kaltem Alkohol leicht löslichere An-Anteil (18,5 g) blieb auch nach längerem Stehen im Vakuum flüssig. Er ist vielleicht identisch mit dem oben erwähnten amorphen Esterdibromid. Trotz langen Stehens im Vakuum

[1]) Ann. Chem. 306, 210.

enthielt das Produkt anscheinend noch Spuren von Methylalkohol, wodurch der Bromgehalt herabgedrängt wurde.

0,3953 g Substanz gaben 0,3168 g AgBr.

	Ber. auf die Formel $C_{18}H_{16}O_2Br_2$:	Gefunden:
Br	37,7	34,1 %

Als wir 34 g des bei 181° schmelzenden Säuredibromids nach Angabe von Thiele und Rößner[1]) in Methylester überführten, erhielten wir 27 g des von diesen Forschern beschriebenen Methylesters (Schmelzp. 118°). Beim Einengen der alkoholischen Mutterlaugen wurden 4 g einer Substanz gewonnen, die bei 95°—100° schmolz. Durch mehrmaliges Umkristallisieren derselben aus Weingeist und Äther gelang es uns, eine geringe Menge des bei 134° schmelzenden isomeren Methylesterdibromids auszuscheiden, während aus den letzten Mutterlaugen etwas von einem amorphen Ester erhalten wurde.

Oxydation des bei 181° schmelzenden Phenylcinnamenylakrylsäuredibromids.

Versuche, die Säure durch Chromsäure in essigsaurer Lösung zu oxydieren, führten nur zur Bildung von verhältnismäßig geringen Mengen nicht kristallisierter Produkte. Auch durch längeres Erwärmen der Säure mit Salpetersäure wurden ähnliche Resultate erhalten. Allerdings gelang es uns, auf diese Weise ein wenig einer kristallinischen Verbindung zu fassen, die nach Umkristallisieren aus Essigäther bei 260° noch nicht schmolz; dieselbe enthielt neben Brom auch Stickstoff.

Auch durch Oxydation der in Essigsäure gelösten Säure mit wäßrigem Kaliumpermanganat erhielten wir nur geringe Mengen eines amorphen Produktes; weitere Versuche zeigten aber, daß durch Ersetzen der Essigsäure durch Aceton charakterisierbare Spaltungsderivate gewonnen werden konnten.

2 g Säure wurden in 30 g trocknem Aceton gelöst, die Lösung mit Eis abgekühlt und nach und nach 2,2 g fein pulverisiertes Kaliumpermanganat hinzugesetzt. Nach vollendeter Oxydation wurde vom Niederschlag abfiltriert und derselbe

[1]) Ann. Chem. 306, 210.

mit Wasser extrahiert. Der mit Salpetersäure angesäuerte wäßrige Auszug lieferte 0,5 g eines von 100°—115° schmelzenden, kristallisierenden Produkts, welches beim Kochen mit wäßrigem Silbernitrat eine Fällung von Bromsilber lieferte. Durch successives Umkristallisieren aus Chloroform und verdünntem Alkohol wurde Benzoësäure, dagegen aus den Mutterlaugen, neben einem bromhaltigen Körper, Benzoylameisensäure gewonnen. Diese Versuche über Oxydation der Säure wurden nicht fortgesetzt, da es sich zeigte, daß weit glattere Resultate bei Anwendung ihres Methylesters erhalten werden konnten.

Oxydation der isomeren Phenylcinnamenylakrylmethylesterdibromide.

Zu einer Lösung von 1 Teil des bei 118° schmelzenden Esters in 40 Teilen Eisessig wurde nach und nach eine kalt gesättigte, wässerige Lösung von Kaliumpermanganat zugesetzt. Zur Vollendung der Oxydation wurde auf dem Wasserbad erhitzt, und das mit Wasser verdünnte Gemisch mit Äther extrahiert. Der Auszug hinterließ ein dickflüssiges Öl, welches sich zum größten Teil in Alkali auflöste. Obwohl es die Ketonreaktion mit Phenylhydrazin zeigte und bromhaltig war, gelang es uns nicht, daraus eine kristallisierbare Verbindung zu gewinnen.

Ebenso wenig gelangten wir zum Ziele durch Ersatz des Eisessigs durch andere gebräuchliche Lösungsmittel, und nur durch Anwendung von Aceton erhielten wir faßbare Oxydationsderivate.

Getrocknetes Aceton löst bei 20° etwa 2% des Permanganats[1]), es ist indessen nicht erforderlich, eine Lösung des Permanganats anzuwenden, da man ebenso gute Resultate erhält, wenn man das Salz im fein gepulverten Zustand allmählich einer Lösung des Esters in Aceton zusetzt. Auch kommt es nicht darauf an, ob man eine konzentrierte oder eine verdünnte Lösung des Esters der Oxydation unterwirft. Drei Lösungen, die je 3 g des Dibromesters in 30 g trocknem Aceton enthielten, wurden auf −10° abgekühlt und das sehr fein gepulverte Kaliumsalz nach und nach zugefügt. Vor jedem

[1]) Ber. 34, 497.

neuen Zusatz des Permanganats wurde die Beendigung der Oxydation abgewartet und durch Abkühlung eine Temperaturerhöhung vermieden. Die Oxydation ging ziemlich schnell vor sich und, indem man das Gemisch von Zeit zu Zeit schüttelte, war sie in einer Stunde vollendet.

Durch besondere Versuche wurde gezeigt, daß etwa 3,7 Teile des Permanganats auf 3 Teile Ester anzuwenden sind, da beim Minderverbrauch desselben unveränderter Ester unter den Oxydationsprodukten auftritt. Es sind demnach fast fünf Atome Sauerstoff zur Oxydation von einem Moleküle Ester erforderlich.

Die drei Portionen wurden vereinigt, der Niederschlag abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und mit kaltem Wasser extrahiert. Der durch Ansäuern des wässerigen Auszuges erhaltene Niederschlag (2,55 g, Schmelzp. 125°—150°) bestand aus einem Gemisch von zwei Säuren. Zur Isolierung derselben wurde er aus wenig Chloroform, dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, wodurch ein bromhaltiger, bei 203°—204° schmelzender Körper erhalten wurde. Es ist dies der Schmelzpunkt von Zimmtsäuredibromid; die obige, durch Oxydation des Phenylcinnamenylmethylesterdibromids erhaltene Säure stimmt in ihrer Kristallform und ihren Löslichkeitsverhältnissen mit denen dieser Säure überein und lieferte, mit alkoholischem Kali behandelt, ein Gemisch der stereomeren α-Bromzimmtsäuren. Die Identität unserer Verbindung wurde durch eine Brombestimmung bestätigt:

0,1480 g Substanz gaben 0,1800 g AgBr.

	Berechnet für $C_9H_8O_2Br_2$:	Gefunden:
Br	51,9	51,7 %.

Aus den Mutterlaugen von diesem Zimmtsäuredibromid ließ sich nur Benzoësäure gewinnen, die durch vorsichtige Sublimation bromfrei erhalten wurde. Obwohl eine quantitative Trennung der beiden Säuren auf obige Weise nicht möglich ist, zeigten unsere Versuche, daß dieselben annähernd im Verhältnisse von einem Molekül Zimmtsäuredibromid zu drei Molekülen Benzoësäure vorhanden waren. In Übereinstimmung mit diesem Resultate steht die Brombestimmung des bei einem besonderen Oxydationsversuche gewonnenen Säuregemisches:

0,2107 g Substanz gaben 0,1192 g AgBr.

	Ber. für $C_9H_8O_2Br_2 + 3C_6H_5COOH$:	Gefunden:
Br	23,7	24,1 %.

Beim Ausäthern der wässerigen Mutterlauge des obigen, 2,55 g wiegenden Säuregemisches wurden noch 0,5 g Benzoësäure gewonnen. Es hatten sich demnach aus 9 g Esterdibromid auf 1,75 g Benzoësäure ungefähr 1,25 g Zimmtsäuredibromid gebildet; das bei der Oxydation entstehende Produkt enthielt also etwa 61 % an Benzoësäure. Auch dieser Schluß konnte durch Bestimmung des Bromgehaltes der obigen ausgeätherten, wässerigen Mutterlauge bestätigt werden. 9 g Esterdibromid enthalten 3,396 g Brom; da es sich aus einer Halogenbestimmung ergab, daß die Mutterlauge 2,1235 g Brom enthielt, so wurden bei der Oxydation 62 % des Halogens als Bromwasserstoff freigemacht.

Nach dem Ausziehen des Mangandioxyds mit Wasser enthielt dasselbe nur Spuren organischer Substanz; dagegen beim Verdunsten des von demselben abfiltrierten Acetons und Aufbewahren des Rückstandes im Vakuum konnten wir 3 g einer dicklichen Flüssigkeit erhalten.

Nach längerem Stehen schieden sich einige Kristalle des unveränderten Esterdibromids aus, nach deren Entfernung im Öl nur Spuren von Brom nachgewiesen werden konnten. Dieses Öl wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit alkoholischem Kali verseift, der entstandene Niederschlag in Wasser aufgenommen und, nach dem Ansäuern, die Lösung mit Äther ausgezogen. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, welches beim Stehen im Vakuum völlig erstarrte und bei 63°—65° schmolz. Diese Verbindung erwies sich als identisch mit Benzoylameisensäure. Ein Teil derselben wurde in das charakteristische, von Claisen[1]) beschriebene Baryumsalz übergeführt.

0,3472 g lufttrocknes Salz gaben 0,1846 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6Ba$:	Gefunden:
Ba	31,5	31,3 %.

Nach der Theorie sollten durch glatte Oxydation aus 9 g eines Esterdibromids, welchem die von uns befürwortete Kon-

[1]) Ber. 12, 628.

stitution zukommt, 3,48 g Benzoylameisensäuremethylester entstehen. Wir erhielten 3 g, also 86 % der theoretischen Menge.

Die Bildung von Benzoësäure bei der Oxydation des Esterdibromids ist unzweifelhaft auf die Zersetzung des zunächst gebildeten Zimmtsäuredibromids in Bromwasserstoff und α-Bromzimmtsäure zurückzuführen, da letztere Säure in Acetonlösung durch Permanganat leicht und glatt zu Benzoësäure oxydiert wird. Um eine größere Ausbeute an Zimmtsäuredibromid zu erzielen, wurde vor der Oxydation der Acetonlösung hinreichend Eisessig zur Neutralisation des aus dem Permanganat entstehenden Kalis hinzugefügt; während bei einem anderen Versuch die Operation bei Gegenwart von Magnesiumchlorid ausgeführt wurde.[1]) In beiden Fällen erhielten wir aber weniger günstige Resultate.

Das bei der Addition von Brom zu Phenylcinnamenylakrylester als Nebenprodukt erhaltene, flüssige Methylesterdibromid wurde wie oben mit Permanganat oxydiert. Auch mit diesem Produkt wurde ein Gemisch von Benzoësäure und Zimmtsäuredibromid neben Benzoylameisensäuremethylester gebildet; demnach handelt es sich bei dieser Reaktion um die Bildung von zwei stereomeren Methylesterdibromiden.

Auch der isomere, bei 134° schmelzende Säuredibromidmethylester wurde auf gleiche Weise oxydiert; es wurde neben Benzoësäure ein Öl gewonnen, das sich gegen Phenylhydrazinchlorhydrat wie Benzoylameisensäuremethylester verhielt. Die Bildung einer bromhaltigen Säure konnte nicht nachgewiesen werden.

Einwirkung von Kali auf die isomeren Phenylcinnamenylakrylsäuredibromide und deren Methylester.

Das Dibromid vom Schmelzp. 181° wurde mit einer kalten Lösung von Kali in Methylalkohol neutralisiert, und die Lösung

---

[1]) Nach Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit W. W. Garner angestellt habe, ist Magnesiumpermanganat ein wertvolles Oxydationsmittel in solchen Fällen, wo es darauf ankommt, die Lösung neutral zu halten. Eine Lösung des Salzes in Eisessig ist eines der kräftigsten Oxydationsmittel; z. B. Benzol und seine Derivate werden schon bei niedriger Temperatur zu CO_2 oxydiert. — Kaliumpermanganat ist löslicher in Essigsäureanhydrid, als in Aceton, und die Lösung kann in gewissen Fällen zur Oxydation benutzt werden.

mehrere Stunden lang bei — 15° erhalten. Unter dieser Bedingung fand keine Bildung von Bromkalium statt und unverändertes Säuredibromid konnte zurückgewonnen werden.

Bei einem zweiten Versuche wurden auf ein Molekül Dibromsäure vier Moleküle Kali angewandt und das Gemisch sechs Stunden lang unter — 15° erhalten. Auch unter diesem Verhältnis zeigte sich die Säure stabil; denn nur Spuren von Bromkalium hatten sich gebildet.[1]) Wurden aber diese Lösungen aus den Kältemischungen genommen, so bildeten sich schon nach kurzer Zeit im ersten Falle das Dihydrofuranderivat, im letzten ein Gemisch desselben mit Phenylbromcinnamenylakrylsäure. Der dieser Säure entsprechende Äthylester ist weniger gegen alkoholisches Kali beständig, und schon bei niedriger Temperatur findet Abspaltung von Bromwasserstoff statt, indem Phenylbromcinnamenylakrylester entsteht. Die Bildung dieses Körpers ist unabhängig von der Menge des angewandten Alkalis, und unter keiner Bedingung haben wir die Entstehung eines Diphenyldihydrofurankarbonesters nachweisen können. Wie oben beschrieben wurde, besteht das bei der Addition von Brom zu Phenylcinnamenylakrylsäure entstandene amorphe Produkt aus zwei Dibromiden, da durch die Esterifizierung ein kristallisierter und ein amorpher Methylester gewonnen wurden. Ersterer (Schmelzp. 134°) wurde 12 Stunden lang mit überschüssigem Kali in Methylalkohol gelöst und stehen gelassen, worauf die Lösung im Vakuum eingeengt wurde. Nach Zusatz von Wasser schied sich ein kristallisierter Körper aus, welcher nach zweimaliger Umkristallisation aus Holzgeist bei 81°—82° schmolz und welcher mit der von Thiele[2]) beschriebenen Verbindung (Schmelzp. 128°) isomer ist.

0,1596 g Substanz gaben 0,0868 g AgBr.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}BrO_2$:	Gefunden:
Br	23,3	23,1 %

Durch Behandlung des flüssigen Säuregemisches mit alkoholischem Kali nach Thiele's Vorschrift[3]) für die isomere

[1]) Nach Zusatz von Wasser zu diesem Gemisch fand Zersetzung der Dibromsäure schon bei niedriger Temperatur statt.

[2]) Ann. Chem. 306, 216.

[3]) Das. 306, 210.

Verbindung entsteht Diphenyldihydrofuran. Dasselbe tritt nur im untergeordneten Maßstabe bei der Einwirkung von überschüssigem Kali auf; das Hauptprodukt besteht in diesem Falle aus einem Säuregemisch, das von 145°—165° schmolz. Successive Umkristallisation aus Alkohol und Aceton lieferte eine bei 200°—201° schmelzende Phenylcinnamenylakrylsäure, die isomer mit der von Thiele und Rössner[1]) beschriebenen Verbindung (Schmelzp. 214°) ist.

0,2052 g Substanz gaben 0,1160 g AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}BrO_2$:	Gefunden:
Br	24,2	24,0 %.

Aus den Mutterlaugen wurden geringe Mengen einer bei 174°—176° schmelzenden kristallinischen Säure isoliert, die nicht völlig rein erhalten werden konnte.

0,1888 g Substanz gaben 0,1032 g AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}BrO_2$:	Gefunden:
Br	24,3	23,3 %.

[1]) Ann. Chem. 306, 215.

Berichtigung;

von

J. Kondakow.

In dem soeben erschienenen Sitzungsbericht Nr. 8 S. 171 der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft zu Petersburg beschreibt Zelinsky das Jodwasserstoffcamphen, sowohl das flüssige, als auch das feste, und führt es als „in der Literatur nicht beschrieben" an. In der Tat sind aber diese beiden Jodide von mir schon vor zwei Jahren untersucht worden[1]), was Zelinsky übersehen hat.

20. November / 2. Dezember 1903.

[1]) Chem. Zeitung 25, 131 (1901); Chem. Centralblatt I, 628 (1901). Acta et commentationes Imp. Universitat. Jurjevensis Nr. 1 (1902).

Berichtigungen zu Band 68.

S. 100 Zeile 16 v. u. lies statt 1-Bromchinolin 2-Bromchinolin.
S. 102 Zeile 12 v. u. lies statt 2-Methylchonolon 2-Methylchinolon.
S. 103 Zeile 1 v. ob. lies statt 2-Methylchinolon n-Methylchinolon.
S. 103 Zeile 5 v. ob. lies statt 6-Nitro-2-Methylchinolon 6-Nitromethylchinolon.
S. 103 Zeile 13 v. ob. lies statt 6-Nitrochinolon 8-Nitrochinolon.
S. 105 Zeile 7 v. u. lies statt mit . . . aus.
S. 105 Zeile 3 v. u. lies statt Zinnchlorid Zinkchlorid.
S. 106 Zeile 4 v. ob. lies statt vorausgesetzt vorausgesagt.
S. 107 Zeile 15 v. ob. lies statt 0,2230 0,220.
S. 107 Zeile 17 v. ob. lies statt 21,18 % 20,91 %.
S. 107 Zeile 16 v. u. ist nach 20° einzuschalten $d_{20°} = 0{,}7967$.
S. 108 Zeile 15 v. ob. lies statt Cockbern — Cockburn.
S. 108 Zeile 15 v. ob. lies statt Bouchardet — Bouchardat.
S. 110 Zeile 18 v. u. ist nach reagiert nicht einzuschalten.
S. 110 Zeile 16 v. u. lies statt Monochlorid Monobromid.
S. 110 Zeile 7 v. u. lies statt Fenchens Fenchylbromids.
S. 111 Zeile 15 u. 8 v. u. lies statt Carvon Caron.
S. 111 Zeile 12 v. u. lies statt Carvylamin Carylamin.
S. 113 Zeile 16 v. u. lies statt 1,4706 1,47096.
S. 116 Zeile 9 v. u. lies statt Fenchen Fenchon.
S. 117 Zeile 6 v. u. ist „und Dijodid" zu streichen.
S. 117 Zeile 2 v. u. lies statt Terpinen Terpine.
S. 117 in der Note Zeile 2 v. u. statt Phenylalkohol Thujylalkohol.
S. 118 Zeile 1 v. ob. lies statt Das Das nicht.
S. 119 Zeile 3 v. ob. lies statt Carvon Caron.
S. 119 Zeile 7 v. ob. lies statt Pinen (Pinan).
S. 119 Zeile 10 v. u. lies statt Borneol . . . Bornyl . . .
S. 227 Zeile 4 v. u. lies st. 1,635 g $Al_2Cl_6C_6H_3(C_2H_5)_3$ $Al_2Cl_6C_6(C_2H_5)_6$.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1903.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **67** und **68**.

Autorenregister.

Albitzky, A., Beitrag zur Kenntnis von Isomerieverhältnissen der Elaïdin-, Eruka- u. Brassidinsäure **67**, 289; über die Oxydation ungesättigter Säuren mit Caros Reagens **67**, 357.

Bamberger, E., u. M. Czerkis, über das Verhalten der drei Aminophenole gegen das Carosche Reagens **68**, 473; Oxydation von m- u. p-Nitrophenol mit Sulfomonopersäure 480; Oxydation des Phenols mit Sulfomonopersäure 486.

Blume, E., über Endothio-5-phenyl-1-p-tolylthiobiazolin **67**, 257.

Brand, K., über die Einwirkung von Alkali u. Alkoholen auf o-Chlornitrobenzol **67**, 145; Bemerkung zu dieser Abhandl. **68**, 208.

Busch, M., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen **67**, 201, 216, 239, 246, 257, 263.

Busch, M., über heterobicyklische Verbindungen der Thiobiazol- u. Triazolreihe **67**, 201.

Busch, M., W. Kamphausen u. S. Schneider, über Endothiodiphenylthiobiazolin **67**, 216.

Busch, M., u. S. Schneider, über Endothiophenylthiobiazolin und Endothiomethylphenylthiobiazolin **67**, 246; über Endoxydiphenyldihydrotriazol **67**, 263.

Christensen, A., über Bromderivate von Chinaalkaloïden u. über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen **68**, 425.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg **67**, 112, 164, 197; **68**, 130, 417, 464, 469.

Czerkis, M., s. E. Bamberger u. M. Czerkis.

Darapsky, A., über die Reduktion der Ketonhydrazine. Über Benzhydrylhydrazin u. symm. Dibenzhydrylhydrazin **67**, 112, 164.

Decker, H., u. A. Stavrolopoulos, über Nitrochinolone u. Nitrokarbostyrile 68, 100.
Diergart, P., nochmals ψευδάργυρος u. seine vermeintliche Identität mit Zink 67, 326; Nachtrag zu meiner zweiten Arbeit über ψευδάργυρος 429.

Edinger, A., u. J. C. Ritsema, zur Kenntnis des Thioakridons u. des Selenakridons 68, 72.
Ehrenfeld, R., Studien über die Zersetzung d. Äthylalkohols durch Kohlenstoff, Aluminium u. Magnesium bei höheren Temperaturen 67, 49; Berichtigung 428.
Elbs, K., u. W. Keiper, ein Verfahren zur Darstellung von Phentriazolen 67, 580.
Elbs, K., u. W. Kirsch, über m-Azophenol 67, 265.
Elbs, K., u. Schlemmer, Umwandlungsvorgänge bei aromatischen Nitrothioharnstoffen 67, 479.

Flürscheim, über β-Diäthylaminopropionsäureester (1. Mitteilung) 68, 345.

Gustavson, G., über die bei Synthesen fermentartig wirkenden Verbindungen des Aluminiumchlorids 68, 209.

Heiduschka, A., über p-Thiotolylanilin 68, 265.
Heller, G., über Dithiokarbamate sekundärer aromatischer Basen 67, 285.
Hesse, O., Beitrag zur Kenntnis der Flechten u. ihrer charakteristischen Bestandteile. 8. Abhandl. 68, 1; zur Kenntnis der Opiumbasen 68, 190.
Hille, W., s. J. Tröger u. W. Hille.
Hinsberg, O., Berichtigung 68, 344.
Hirschberg, L., s. R. von Walther u. L. Hirschberg.

Ipatiew, Wl., zur Frage über die Zersetzung des Äthylalkohols in Gegenwart verschiedener Katalysatoren 67, 420.

Kamphausen, W., s. M. Busch, W. Kamphausen u. S. Schneider.
Kauffmann, H., ein Beitrag zu den Substitutionsgesetzen bei aromatischen Verbindungen 67, 334.
Keiper, K., s. K. Elbs u. W. Keiper.
Kirsch, W., s. K. Elbs u. W. Kirsch.
Klason, P., über die Konstitution der Platinammoniakverbindungen 67, 1.
Klason, P., u. J. Wanselin, über gemischte Platophosphinamminverbindungen 67, 41.
Kondakow, J., zur Geschichte des Fenchens. Eine Antwort an Herrn Wallach 67, 94; über Bornylen 67, 280; zur Chemie des Phellandrens 68, 294; Berichtigung 535.
Kondakow, J., u. J. Schindelmeiser, über einige Derivate des Menthols 67, 193; über einige Fenchylderivate 68, 105; Berichtigung 472.
Kondakow, J., u. V. Skworzow, über Thujen 67, 573.
Kötz, A., über die Fähigkeit der ω-ω-Paraffintetrakarbonsäureester zur Ringschließung 68, 148; die Spaltungserscheinungen in der Trimethylen- od. Cyklopropangruppe 68, 174.
Kötz, A., u. P. Spiess, über die Bildung pentakarbocyklischer Verbindungen 68, 153.
Kötz, A., u. G. Stalmann, zur Kenntnis trikarbocyklischer Verbindungen 68, 156.
Krumbiegel, E., s. R. von Walther u. E. Krumbiegel.

Leighton, V. L., s. A. Michael u. V. Leighton.
Lottermoser, A., über kolloïdale Halogensilber 68, 341; über kolloïdales Silber 357.

Marck, J., über den Milchsaft von Asclepias syriaca L. 68, 385, 449.
Meine, W., s. J. Tröger u. W. Meine.

Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden 67, 342, 377, 395, 445, 481, 513; 68, 263, 341, 357.
Meyer, E. von, Kondensation von Dinitrilen mit Phenolen (Vorläufige Mitteilung) 67, 342; aus Justus Liebigs Lehr- u. Wanderjahren. Ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage 67, 433; zur Kenntnis der p-Toluolsulfinsäure. 2. Abhandlung 68, 263.
Meyer, E., über p-Thiotolyl-o-toluidin 68, 279; über das p-Thiotolyl-m-toluidin 68, 289.
Michael, A., Valenzhypothesen u. der Verlauf chemischer Vorgänge 68, 487.
Michael, A., u. V. L. Leigthon, über die Konstitution des Phenylcinnamenylakrylsäuredibromids 68, 521.
Mittasch, A., Notiz über eine mögliche Darstellungsweise organischer Schwefelverbindungen 68, 103.
Mohr, E., zur Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms 68, 369.

Petrenko-Kritschenko, P., u. Th. Stamogen, die anormalen Salze des Pyridons u. Lutidons 67, 45.
Ponzio, G., über die Konstitution der sog. primären Dinitrokohlenwasserstoffe $R.CHN_2O_4$ 67, 137.

Reitzenstein, F., die Einwirkungsprodukte von 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol auf verschiedene Basen 68, 251.
Richter, E., über die quantitative Überführbarkeit der Harnsäure in Harnstoff 67, 274.
Ritsema, J. C., s. A. Edinger u. J. C. Ritsema.
Rupp, E., zur Jodometrie des Hydrazins 67, 140.

Saytzeff, A., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. A. S. zu Kasan 67, 289, 357.
Schestakoff, P. J., s. A. A. Shukoff u. P. J. Schestakoff.
Schindelmeiser, J., s. J. Kondakow u. J. Schindelmeiser.
Schlemmer, H., s. K. Elbs u. Schlemmer.
Schneider, S., s. M. Busch u. Schneider u. M. Busch, W. Kamphausen u. S. Schneider.
Scholl, R., Herrn Ponzio zur Antwort 67, 200.
Schönherr, P., Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf p-Amidophenol (Vorläufige Mitt.) 67, 339.
Shukoff, A. A., u. P. J. Schestakoff, über die Konstitution der Oxystearinsäuren 67, 414.
Skworzow, V., s. J. Kondakow u. V. Skworzow.
Sommer, A., über die Einwirkung von Aminen auf Derivate des Trinitro p-toluidins 67, 513.
Spiess, P., s. A. Kötz u. P. Spiess.
Spitta, A., über Brom- u. Joddiphenylthiobiazolinthioäthan 67, 239.
Stalmann, G., s. A. Kötz u. G. Stalmann.
Stamogen, Th., s. P. Petrenko-Kritschenko u. Th. Stamogen.
Stavrolopoulos, A., s. H. Decker u. A. Stavrolopoulos.
Stollé, R., über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Äthylenbromid (Vorläufige Mitt.) 67, 143; zur Kondensation von Aceton mit Bernsteinsäureester 67, 197; über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen. 1. Abhandlung: bb$_1$-Diazole 68, 130; 2. Abh.: Dihydrofuro(bb$_1$)diazole 317. 3. Abhandlung: Dihydrotetrazine 464; 4. Abhandlung: Osotetrazine 469.
Strömholm, D., einige Beobachtungen über Superjodide 67, 345.

Teclu, Nic., zur Darstellung des festen Kohlendioxyds 67, 423; zur Synthese des Wassers durch Verbrennung 426.
Tröger, J., u. W. Hille, über die Darstellung eines neuen, sehr empfindlichen Indikators aus m-Toluidin 68, 297; über das Allyl-α-m-xylylsulfon 309.
Tröger, J., u. W. Meine, über aromatische Disulfinsäuren 68, 313.

Vaubel, W., über den Nachweis der Hydratbildung mit Hilfe der

Bestimmung der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln 67, 473.

Walbaum, H., das ätherische Öl der Akazienblüten 68, 235; Berichtigung 424.
Walbaum, H., u. O. Hüthig, Beiträge zur Kenntnis des Neroliöls und Petigrainöls 67, 315.
Walther, R. von, zur Kenntnis der Einwirkung von Natrium auf Nitrile 67, 445; Chinolinsynthese aus Dinitrilen 67, 504.
Walther, R. von, u. L. Hirschberg, Kondensation von p-Chlorbenzylcyanid und aromatischen Säureestern durch Natriumäthylat 67, 377.
Walther, R. von, u. E. Krumbiegel, zur Kenntnis der Synthese von Triazolen mittels Natrium u. Nitrilen 67, 481.
Wanselin, J., s. P. Klason u. J. Wanselin.
Weissbach, H., zur Kenntnis des Phenylhydrazoncyanessigesters u. seiner Homologen, sowie des Benzolazocyanessigesters 67, 395.

Zeschko, L., neue chemische Theorie 68, 120.

Sachregister.

Aceton C_3H_6O.
Akazienblüten, das ätherische Öl der A. (H. Walbaum) 68, 235; Berichtigung hierzu 68, 424.
Akridon s. Thioakridon.
Akrylsäureester $C_5H_8O_2$.
Alectorinsäure (O. Hesse) 68, 17.
Allyl-α-m-xylylsulfon $C_{11}H_{14}O_2S$.
Aluminiumchlorid, über die bei Synthesen fermentartig wirkenden Verbindungen des A.s (G. Gustavson). 1. Abhandl. 68, 209.
p-Amidophenol C_6H_7ON.
Amine, über die Einwirkung von A.n auf Derivate des Trinitro-p-toluidins (A. Sommer) 67, 513.
Aminophenole C_6H_7ON.
Anisaldehyd s. Akazienblüten.
Antwort, Herrn Ponzio zur A. (R. Scholl) 67, 200.
Areolatin (O. Hesse) 68, 59.
Areolatol (O. Hesse) 68, 60.
Asclepias syriaca L., über den Milchsaft von *A.* (J. Marek) 68, 385, 449.
Asymmetrisches Kohlenstoffatom s. Theorie des a. K.
Äthantetrakarbonsäure $C_8H_6O_8$.
Ätherische Öle s. Akazienblüten, Neroliöl u. Petitgrainöl.
Äthylalkohol C_2H_6O.
Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$.
Äthylidendimalonsäure $C_8H_{10}O_8$.
Azophenol $C_{12}H_{10}O_2N_2$.

Basen, die Einwirkungsprodukte von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol auf verschiedene Basen (F. Reitzenstein) 68, 251.
Benzaldehyd s. Akazienblüten.
Benzenyl-p-chlorphenylamidin $C_{13}H_{11}N_2Cl$.
Benzhydrylazid $C_{13}H_{11}N_3$.
Benzhydrylhydrazin $C_{13}H_{14}N_2$.
Benzidin $C_{12}H_{12}N_2$.
Benzimidazol $C_7H_6N_2$.
Benzoësäure s. Neroliöl.
Benzolazocyanessigester $C_{11}H_{11}O_2N_3$.
Benzoldisulfinsäure $C_6H_6O_4S_2$.
Benzylalkohol s. Akazienblüten.
Benzylidendimalonsäure $C_{13}H_{12}O_8$.
Berichtigungen u Nachträge 67, 344, 428, 429, 584; 68, 152, 208, 344, 424, 472, 535, 536.

Bernsteinsäureester $C_8H_{14}O_4$.
Bildungswärme, Beziehung zwischen B. u. Konstitution organischer Verbindungen (A. Michael) 68, 498.
Bisdiphenylazimethylen $C_{26}H_{20}N_2$.
Bornylen, über B. (J. Kondakow) 67, 280.
Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$.

Carbostyril C_9H_7ON.
Cetratasäure (O. Hesse) 68, 43.
Chinaalkaloïde, über Bromderivate von Ch.n u. über die entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindungen (A. Christensen) 68, 425; Cinchonindibromid 428; Monobromcinchonin 430; Salze des letzteren 432; Hydrobromdehydrocinchonin 434; Laurents Verbindungen 436.
Chinaldin $C_{10}H_9N$.
Chinolin C_9H_7N.
Chinolon C_9H_7ON.
p-Chlorbenzylcyanid C_8H_6NCl.
p-Chlor-α-cyandesoxybenzoin $C_{15}H_{10}ONCl$.
p-Chlordesoxbenzoïn $C_{14}H_{11}OCl$.
p-Chlordesoxybenzoïnkarbonsäure $C_{15}H_{11}O_3Cl$.
Chlordinitrobenzol $C_6H_3O_4N_2Cl$.
o-Chlornitrobenzol $C_6H_4O_2NCl$.
p-Chlorphenyltrinitrophenylamin $C_{12}H_7O_6N_4Cl$.
Cinchonindibromid, s. Chinaalkaloïde.
Conspersasäure (O. Hesse) 68, 40.
Cyklische Verbindungen s. Heterocyklische Verbindungen, Pentakarbocyklische Verbindungen, tricarbocyklische Verbindungen, Ringschließung.
Cyklopropangruppe s. Trimethylengruppe.

Decylaldehyd s. Neroliöl.
Diacetonitril $C_4H_6N_2$.
Diäthylamin $C_4H_{11}N$.
β-Diäthylaminopropionsäureester $C_9H_{19}O_2N$.
Diazole, über bb_1-D. (R. Stollé) 68, 130; Furo(bb_1)-D. 134; Thio-(bb_1)-D. 139; Pyrro(bb_1)-D. 142; Dihydrofuro-(bb_1)-D. 417.
Dikarbintetrakarbonsäureester $C_{14}H_{20}O_8$.
Dinitrile, Kondensation von D.n mit Phenolen (E. von Meyer) 67, 342; Chinolinsynthese aus D.n (R. von Walther) 67, 504.
Dinitrodiphenylamin $C_{12}H_9O_4N_3$.
Dinitrokohlenwasserstoffe, über die Konstitution der sog. primären D. $R.CHN_2O_4$ (G. Ponzio) 67, 137; Herrn Ponzio zur Antwort (R. Scholl) 200.
Dinitromethylamidokresol $C_8H_9O_5N_3$.
Dinitromethylnitramidotoluidin $C_8H_9O_6N_5$.
Dinitrophenyltoluidine $C_{13}H_{11}O_4N_3$.
Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$.
Dipenten s. Neroliöl.
Diphenylbromthiobiazolinthioäthan $C_{16}H_{15}N_2BrS_2$.
Diphenyljodthiobiazolinthioäthan $C_{16}H_{15}N_2JS_2$.
Diphenyljodthiobiazolinthiomethan $C_{15}H_{13}N_2JS_2$.
Diphenylketazin $C_{26}H_{20}N_2$.
Diphenylmethylenhydrazin $C_{13}H_{12}N_2$.
Disulfinsäuren, über aromatische D. (J. Tröger u. W. Meine) 68, 313.
Dithiokarbamate, über D. sekundärer aromatischer Basen (G. Heller) 67, 285.
„Dynen" s. Theorie.

Elaïdinsäure $C_{18}H_{34}O_2$.
Energie, chemische, s. Valenzhypothesen.
Endothiodiphenylthiobiazolin $C_{14}H_{10}N_2S_3$.
Endothiomethylphenylthiobiazolin $C_9H_8N_2S_2$.
Endothiophenylthiobiazolin $C_8H_6N_2S_2$.
Endothiophenyl-p-tolylthiobiazolin $C_{15}H_{12}N_2S_2$.
Endoxydiphenyldihydrotriazol $C_{14}H_{11}ON_3$.
Erukasäure $C_{22}H_{42}O_2$.
Eugenol u. Eugenolmethyläther s. Akazienblüten.
Evernurol (O. Hesse) 68, 22.

Fenchen, zur Geschichte des F.s Eine Antwort an Hrn. Wallach (J. Kondakow) 67, 94.
Fenchylderivate, über einige F. (J.

Kondakow u. J. Schindelmeiser) 68, 105; Berichtigung hierzu 472.
Fermentwirkung s. Synthesen.
Flechten, Beitrag zur Kenntnis der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandteile (O. Hesse). Achte Mitteilung 68, 1.
Formazylcyanid $C_{14}H_{11}N_5$.
Furevernsäure (O. Hesse) 68, 19.

Geraniol s. Akazienblüten u. Petitgrainöl.

Halogensilber, kolloïdale, s. Silber.
Harnsäure $C_5H_4O_3N_4$.
Harnstoff CH_4ON_2.
Heterocyklische Verbindungen, über die Überführung von Hydrazinderivaten in h. V. (R. Stollé). 1. Abhandlung: bb_1-Diazole 68, 130. 2. Abhandlung: über Dihydrofuro-(bb_1)diazole 417. 3. Abhandlung: Dehydrotetrazine 464. 4. Abhandlung: Osotetrazine 469.
Hydratbildung, über den Nachweis der H. mit Hilfe der Bestimmung der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln (W. Vaubel) 67, 473.
Hydrazin, über die Reduktion der Keton-H.e (A. Darapsky) 67, 112; zur Jodometrie des H.s (E. Rupp) 67, 140.
Hydrazinderivate, über die Überführung von H.n in heterocyklische Verbindungen (R. Stollé). 1. Abhandlung: bb_1-Diazole 68, 130. 2. Abhandlung: Dihydrofuro(bb_1)diazole 417. 3. Abhandlung: Dehydrotetrazin 464. 4. Abhandlung: Osotetrazine 469.
Hydrazinhydrat, über die Einwirkung von H. auf Äthylenbromid (R. Stollé) 67, 143.
Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2$.

Indikator, über die Darstellung eines neuen, sehr empfindlichen I. aus m-Toluidin (J. Tröger u. W. Hille) 68, 297.
„Intermolekelchemie" s. Theorie.
Isatin $C_8H_5O_2N$.

Jodide s. Superjodide.
Jodometrie, zur J. des Hydrazins (E. Rupp) 67, 140.
β-Jodpropionsäureester $C_5H_9O_2J$.

Katalyse s. Äthylalkohol.
Ketonhydrazine, über die Reduktion der K. (A. Darapsky) 67, 112.
Kohlendioxyd, zur Darstellung des festen K. (Nic. Teclu) 67, 423.
Kohlenstoffatom, asymmetrisches, s. Theorie.
Kolloïde s. Silber.
Kongreß, V. internationaler K. für angewandte Chemie 67, 288, 343.
Kresole s. Dinitromethylamidokresol.

Lichesterinsäuren (O. Hesse) 68, 27; Dilichesterinsäure 34; β- u. γ-Lichesterinsäure 36.
Liebig, aus Justus Liebigs Lehr- u. Wanderjahren. Ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage (E. von Meyer) 67, 433.
Linalool, das Phenylurethan des L.s (H. Walbaum u. O. Hüthig) 67, 321. S. a. Neroliöl.
Lösungsverteilung s. Hydratbildung.
Lutidon C_7H_9ON.

Menthol, über einige Derivate des M.s (J. Kondakow u. J. Schindelmeiser) 67, 193; Berichtigung 344.
Metamerie s. Theorie.
Milchsaft s. *Asclepias*.

Naphtalindisulfinsäure $C_{10}H_8O_4S_2$.
Neroliöl, Beiträge zur Kenntnis des N.s (H. Walbaum u. O. Hüthig) 67, 315.
Nitramine s. Trinitrotolylmethylnitramin.
Nitrile, zur Kenntnis der Einwirkung von Natrium auf N. (R. von Walther) 67, 445. S. a. Triazole u. Di-N.
Nitrokarbostyrile s. Karbostyril.
Nitrochinolone s. Chinolon.
Nitrophenole $C_6H_5O_3N$.
Nitrothioharnstoffe, Umwandlungsvorgänge bei aromatischen N.n (K. Elbs u. H. Schlemmer) 67, 479.
Nitrotrimethyltriamidotoluol $C_{10}H_{16}O_2N_4$.

Olivaceasäure (O. Hesse) 68, 51.
Olivacein (O. Hesse) 68, 50.
Olivetorin (O. Hesse) 68, 47.

Olivetorsäure (O. Hesse) 68, 48.
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$.
Opiumbasen, zur Kenntnis der O. (O. Hesse) 68, 190.
Oxystearinsäuren, über die Konstitution der O. (A. A. Shukoff u. P. J. Schestakoff) 67, 414.

Pannarol (O. Hesse) 68, 204.
Papaveramin (O. Hesse) 68, 204.
Papaverin, über P. (O. Hesse) 68, 193; Pseudo-P. 196; Proto-P. 199; Apoproto-P. 200.
Paraffintetrakarbonsäureester, über die Fähigkeit der ω-ω-P. zur Ringschließung (A. Kötz) 68, 148.
Partialvalenzhypothese, die Grundlagen der P. (A. Michael) 68, 503.
Pentakarbocyklische Verbindungen, über die Bildung p. V. (A. Kötz u. P. Spiess) 68, 153.
Petitgrainöl, Beiträge zur Kenntnis des P.s (H. Walbaum u. O. Hüthig) 67, 315, 321.
Phellandren, zur Chemie des Ph.s J. Kondakow) 68, 294.
Phenol C_6H_6O.
Phenole, Kondensation von Dinitrilen mit Ph.n (E. von Meyer) 67, 342.
Phentriazole, ein Verfahren zur Darstellung von Ph.n (K. Elbs u. W. Keiper) 67, 580.
Phenyläthylalkohol s. Neroliöl.
Phenylcinnamenylakrylsäure $C_{17}H_{14}O_2$.
Phenylessigsäure s. Neroliöl.
Phenylhydrazoncyanessigester $C_{11}H_{11}O_2N_3$.
Phenylisocyanat C_7H_5ON.
Phenylurethan s. Linalool.
Platinammoniakverbindungen, über die Konstitution der Pl. (P. Klason) 67, 1.
Platophosphinamminverbindungen, über gemischte Pl. (P. Klason u. J. Wanselin) 67, 41.
Porin, Porinin u. Porinsäure (O. Hesse) 68, 62 ff.
Propanhexakarbonsäure $C_9H_8O_{12}$.
Protocetrarsäure (O. Hesse) 68, 38.
ψευδάργυρος, nochmals ψ. u. seine vermeintliche Identität mit Zink (P. Diergart) 67, 326; Nachtrag 429.
Pyridon C_5H_5ON.

Ramalinsäure (O. Hesse) 68, 24.
Ringschließung, über die Fähigkeit der ω-ω-Paraffintetrakarbonsäureester zur R. (A. Kötz) 68, 148. — S. a. Cyklische Verbindungen.

Salicylsäure s. Akazienblüten.
Säureester, Kondensationen von p-Chlorbenzylcyanid u. aromatischen S.n durch Natriumäthylat (R. von Walther u. L. Hirschberg) 67, 377.
Säuren, über die Oxydation ungesättigter S. mit Caros Reagens (A. Albitzky) 67, 357.
Saxatsäure (O. Hesse) 68, 41.
Schwefelverbindungen, Notiz über eine mögliche Darstellungsweise organischer Sch. (A. Mittasch) 68, 103.
Selenakridon $C_{13}H_9NSe$.
Silber, über kolloïdale Halogen-S. (A. Lottermoser) 68, 341; über kolloïdales S. 357.
„Strukturbinärtheorie" s. Theorie.
Substitutionsgsgesetze, ein Beitrag zu den S.n bei aromatischen Verbindungen (H. Kauffmann) 67, 334.
Sulfone s. Benzoldisulfonsäure.
Superjodide, einige Beobachtungen über S. (D. Strömholm) 67, 345.
Synthesen, über die bei S. fermentartig wirkenden Verbindungen des Aluminiumchlorids (G. Gustavson). 1. Abhandl. 68, 209.

Talebrarsäure, Talebrarinsäure, Lepрariasäure und Norlepрariasäure (O. Hesse) 68, 68.
d-Terpinol s. Neroliöl.
Tetraäthyltrimethylendiamin $C_{11}H_{26}N_2$.
Tetrazine, über Dihydro-T. (R. Stollé) 68, 464; Oso-T. 469.
Theorie, neue chemische Th. (L. Zeschko) 68, 120; zur Th. des asymmetrischen Kohlenstoffatoms (E. Mohr) 68, 369. S. a. Valenzhypothesen.
Thioakridon $C_{13}H_9NS$.
Thiobiazolreihe, über heterobicyklische Verbindungen der Th. u. Triazolreihe (M. Busch) 67, 201; über Endothiodiphenylthiobiazolin (M. Busch, W. Kamphausen

u. S. Schneider) 216; über Brom- und Joddiphenylthiobiazolinthioäthan (A. Spitta) 239; über Endothiophenylthiobiazolin und Endothiomethylphenylthiobiazolin (M. Busch u. S. Schneider) 246; über Endothiophenyl-p-tolylthiobiazolin (E. Blume) 257; über Endoxydiphenyldihydrotriazol (M. Busch u. Schneider) 67, 263.

p-Thiotolylanilin $C_{13}H_{13}NS$.

p-Thiotolyltoluidin $C_{14}H_{15}NS$.

Thujen, über Th. (J. Kondakow u. V. Skworzow) 67, 573.

m-Toluidin, über die Darstellung eines neuen, sehr empfindlichen Indikators aus m.T. (J. Tröger u. W. Hille) 68, 297.

Toluidine s. Trinitro-p-toluidin, Dinitromethylnitramidotoluidin, Trinitrotolylmethylnitramin, Trinitromethyl-p-Toluidin, Dinitrophenyltoluidin, Thiotolyl-Toluidin.

Toluoldisulfinsäure $C_7H_8O_4S$.

p-Toluolsulfinsäure $C_7H_8O_2S$.

Toluylendiamin $C_7H_{10}N_2$.

p-Tolylhydrazoncyanessigester $C_{12}H_{13}O_2N_3$.

Triazol $C_2H_3N_3$.

Triazolreihe, über heterobicyklische Verbindungen der Thiobiazol- u. T. (M. Busch) 67, 201. S. a. Phentriazole.

Trikarbocyklische Verbindungen, zur Kenntnis tr. V. (A. Kötz u. G. Stalmann) 68, 156.

Trimethylenderivate, Darstellung v. R-Tr.n (A. Kötz u. G. Stalmann). A) aus 1,1,3,3-Tetrakarbonsäureestern 68, 156; B) aus dem 1,1,2,2-Äthantetrakarbonsäureester 167; Versuche zur Darstellung substituierter R-Trimethylen-2,2,3,3-tetrakarbonsäureester 169.

Trimethylengruppe, die Spaltungserscheinungen in der T. oder Cyklopropangruppe (A. Kötz) 68, 174.

Trimethylenhexakarbonsäure $C_9H_6O_{12}$.

Trimethylentetrakarbonsäure $C_7H_6O_8$.

Trinitromethyl-p-toluidin $C_8H_8O_6N_4$.

Trinitro-p-toluidin, über die Einwirkung von Aminen auf Derivate des T.s (A. Sommer) 67, 513; I. auf Trinitrotolylmethylnitramin 520; II. auf Trinitromethyl-p-toluidin 534; III. Untersuchungen über die Konstitution der obigen Verbindungen 538; IV. Nitrosoderivate der gebildeten sek. Amine 560; V. Reduktionsversuche 565.

Trinitrotolylmethylnitramin $C_8H_7O_8N_5$.

Umsetzung, chemische, s. Valenzhypothesen.

Valenzhypothesen, V. u. der Verlauf chemischer Vorgänge (A. Michael) 68, 487. S. a. Theorie.

Wasser, zur Synthese des W.s durch Verbrennung (Nic. Teclu) 67, 426.

m-Xylylhydrazoncyanessigester $C_{13}H_{15}O_2N_3$.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_4ON_2 Harnstoff, über die quantitative Überführbarkeit der Harnsäure in H. (E. Richter) 67, 274.

C_2-Gruppe.

$C_2H_3N_3$ Triazol, zur Kenntnis der Synthese von T.n mittels Natrium u. Nitrilen (R. von Walther u. E. Krumbiegel) 67, 481; 1-o-Tolyl-3,5-diphenyl-T. 484; 1-o-Tolyl-3,5-di-p-tolyl-T. 485; 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl-T. 487; 1,3,5-Tri-p-tolyl-T. 489; 1-m-Xylyl-3,5-diphenyl-T. 490; 1-m-Xylyl-3,5-di-p-tolyl-T. 492; 1-o-Chlorphenyl-3,5-diphenyl-T. 493; 1-o-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyl-T. 495; 1-m-Chlorphenyl-3,5-diphenyl-T. 495; 1-m-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyl-T. 497; Tri-m-chlorphenyl-T. 498; 1-p-Chlorphenyl-3,5-diphenyl-T. 499; 1-p-Chlorphenyl-3,5-di-p-tolyl-T. 499; Tri-p-chlorphenyl-T. 500; 1-p-Bromphenyl-3,5-di-p-tolyl-T. 501; 1-p-Chlor-o-tolyl-3,5-diphenyl-T. 502; 1-p-Chlor-o-tolyl-3,5-di-p-tolyl-T. 502.

$C_2H_4Br_2$ Äthylenbromid, über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ä. (R. Stollé) 67, 143.

C_2H_6O Äthylalkohol, Studien über die Zersetzung des Ä.s durch Kohlenstoff, Aluminium und Magnesium bei höheren Temperaturen (R. Ehrenfeld) 67, 49; zur Frage über die Zersetzung des Ä.s in Gegenwart verschiedener Katalysatoren (Wl. Ipatiew) 67, 420; Berichtigung (R. Ehrenfeld) 428.

C_3-Gruppe.

C_3H_6O Aceton, zur Kondensation von A. mit Bernsteinsäureester (R. Stollé) 67, 197.

C_4-Gruppe.

$C_4H_6N_2$ Diacetonitril, Kondensation von D. mit Isatin bei Gegenwart von kohlensaurem Natron (R. von Walther) 67, 511.

$C_4H_{11}N$ Diäthylamin, jodwasserstoffsaures D. (B. Flürscheim) 68, 349; Einwirkung von Akrylsäureester auf D. 350; Einw. von Trimethylenbromid auf D. 356.

C_5-Gruppe.

$C_5H_8O_2$ Akrylsäureester, Einwirkung von Diäthylamin auf A. (B. Flürscheim) 68, 350.

— 5 III —

$C_5H_4O_3N_4$ Harnsäure, über die quantitative Überführbarkeit der H. in Harnstoff (E. Richter) 67, 274.

C_5H_5ON Pyridon, die anormalen Salze des P.s (P. Petrenko-Kritschenko u. Th. Stamogen) 67, 45.

$C_5H_9O_2J$ β-Jodpropionsäureester, über Darstellung von β-J. (B. Flürscheim) 68, 345; Überführung in Diäthylaminopropionsäureester 347.

C_6-Gruppe.

C_6H_6O Phenol, Oxydation des Ph.s mit Sulfomonopersäure (E. Bamberger u. M. Czerkis) 68, 486.

$C_6H_8O_8$ Äthantetrakarbonsäure, Einwirk. von Methylenjodid auf den Ester der Ä. (A. Kötz u. G. Stalmann) 68, 167.

— 6 III —

$C_6H_5O_3N$ Nitrophenol, Oxydation von m- u. p-N. mit Sulfomonopersäure (E. Bamberger u. M. Czerkis) 68, 480.

$C_6H_6O_4S_2$ Benzoldisulfinsäure, über m-B. (J. Tröger u. W. Meine) 68, 316; Verhalten des Kaliumsalzes der m-B. gegen Halogene 317; gegen Wasser 318; Phenylenester der m-B. 319; Darstellung von Sulfonen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf das Kaliumsalz der m-B. 320 u. ff.; Darstellung von Ketonen und Essigsäurederivaten 324; Überführung der m-B. in Dithiosulfonsäure 329.

Versuche mit dem Kaliumsalz der p-B. 330.

C_6H_7ON p-Amidophenol, Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf p-A. (P. Schönherr) 67, 339; über das Verhalten der drei A.e gegen das Carosche Reagens (E. Bamberger u. M. Czerkis) 68, 473; Oxydation des o-A.s 473; Oxydation des m-A.s 474; Oxydation des p-A.s 479.

— 6 IV —

$C_6H_3O_4N_2Cl$ 1,2,4-Chlordinitrobenzol, die Einwirkungsprodukte von 1,2,4-Chl. auf verschiedene Basen (F. Reitzenstein) 68, 251; p-Tetramethyldiaminodiphenylmethan-Ch. 254.

$C_6H_4O_2NCl$ o-Chlornitrobenzol, über die Einwirkung von Alkali und Alkoholen auf o-Chl. (K. Brand) 67, 145; Einw. von Natriummethylat auf o-Ch. 145; Einw. von Natriumäthylat auf o-Ch. 152; Einw. von methylalkoholisch-wäßriger Kalilauge auf o-Ch. 155; Einw. von äthylalkoholisch-wäßriger Kalilauge auf o-Ch. 160. — Bemerkung zu dieser Veröffentlichung 68, 208.

C_7-Gruppe.

$C_7H_8O_8$ Trimethylentetrakarbonsäure, Darstellung des Esters der 1-Methyl-2,2,3,3-R-Tr. (A. Kötz u. G. Stalmann) 68, 157; Darstell. des Esters der 1-Phenyl-2,2,3,3-R-Tr. 161; Darstellung des Esters der R-T. 167; Versuche zur Darstellung substituierter R-Trimethylen-2,2,3,3-tetrakarbonsäureester 169.

$C_7H_8N_2$ Benzimidazol, Nitromethyldimethylamidodimethyl-B. (A. Sommer) 67, 570.

$C_7H_{10}N_2$ Toluylendiamin, Dinitromethyl-T. (A. Sommer) 67, 535; Dinitromethylphenyl-T. 536; Dinitromethyl-p-tolyl-T. 537; Dinitrodimethyl-T. 546; Dinitromethyl-T. 559; Dinitrodinitrosodimethyl-T. 560; Dinitronitrosodimethyl-T. 561; Dinitronitrosomethyl-T. 562; Dinitrodinitrosomethylphenyl-T. 562; Dinitronitrosomethylphenyl-T. 563; Dinitrotrimethyl-T. 565; 2,4-Dinitrophenyl-T. (F. Reitzenstein) 68, 258.

— 7 III —

C_7H_5ON Phenylisocyanat, chlorkohlensaures p-Ph. (P. Schönherr) 67, 339; Einwirkung von Phenol, Anilin u. Alkohol auf chlorkohlens. Ph. 340, 341.

$C_7H_8O_3S$ p-Toluolsulfinsäure, zur Kenntnis der p-T. 2. Abhandlung (E. von Meyer) 68, 263; Berichtigung (O. Hinsberg) 68, 344.

$C_7H_8O_4S$ Toluoldisulfinsäure (J. Tröger u. W. Meine) 68, 333; Salze der 1,2,4-T. 332; Spaltung der 1,2,4-T. durch Wasser 334; Toluylenester 334; Bromid 334; Ester 335; Darstellung von Sulfonen durch Einwirkung von Halogenalkyl auf das Kaliumsalz der 1,2,4-T. 335 ff.; Darstellung von Ketonen u. Essigsäurederivaten 337.

C_7H_9ON Lutidon, die anormalen Salze des L.s (P. Petrenko-Kritschenko u. Th. Stamogen) 67, 45.

C_8-Gruppe.

$C_8H_{10}O_6$ Äthylidendimalonsäure, Einwirk. von Brom auf den Ester der Dinatrium-Ä. (A. Kötz u. G. Stalmann) 68, 157.

$C_8H_{14}O_4$ Bernsteinsäureester, zur Kondensation von Aceton mit B. (R. Stollé) 67, 197.

— 8 III —

$C_8H_5O_2N$ Isatin, Kondensation von Diacetonitril mit I. bei Gegenwart von kohlensaurem Natron (R. von Walther) 67, 511.

C_8H_6NCl p-Chlorbenzylcyanid, Kondensationen von p-Chl. u. aromatischen Säureestern durch Natriumäthylat (R. von Walther u. L. Hirschberg) 67, 377; Benzoyl-p-Chl. 378; Kondendensationsversuch mit p-Ch. u. m-Nitrobenzoësäureester 389; Phenaceto-p-Ch. 390; Oxim u. Phenylhydrazon des letzteren 391; Überführung in p-Chlorphenylessigsäure 392; Oxymethylen-p-Ch. 393.

$C_8N_6N_2S_2$ Endothiophenylthiobiazolin, über E. (M. Busch u. S. Schneider) 67, 246.

$C_8H_7O_8N_5$ Trinitrotolylmethylnitramin, Einwirkung von Aminen auf T. (A. Sommer) 67, 520; Einwirk. von Ammoniak 522; von Anilin 523; von p-Toluidin 525; von Methylanilin 525; von β-Naphtylamin 526; von Dimethylamin 527; von Phenylhydrazin 529.

$C_7H_5O_8N_4$ Trinitromethyl-p-Toluidin, Einwirkung von Aminen auf T. (A. Sommer) 67, 534; Einw. von Ammoniak 535; von Anilin 536; von p-Toluidin 537; von Phenylhydrazin 537.

$C_8H_9O_5N_3$ Dinitromethylamidokresol (A. Sommer) 67, 551; o-Verbindung 557; Methyläther u. Äthyläther derselben 558, 559.

$C_8H_9O_6N_5$ Dinitromethylnitramidotoluidin (A. Sommer) 67, 522; Phenylderivat 523; p-Tolyl-Derivat 525; β-Naphtylderivat 526; p-Chlorphenyl-Derivat 527; Dimethyl-Derivat 527; Nitroso-Derivate 563, 565.

C_9-Gruppe.

$C_9H_6O_{12}$ Trimethylenhexakarbonsäure, Darstellung des Esters der R-Tr. (A. Kötz u. G. Stalmann) 68, 163.

C_9H_7N Chinolin, Ch.-Synthese aus Dinitrilen (R. von Walther) 67, 504; β-γ-Dikarbonsäure des α-Methyl-Ch.s 506; α-Methyl-β-cyan-Ch. 507; über 2-Chlor-8-nitro-Ch. (H. Decker u. A. Stavrolopoulos) 68, 101; 2,8-Tribrom-Ch. 102.

$C_9H_8O_{12}$ Propanhexakarbonsäure, Einwirkung von Brom auf den Ester der Dinatrium-1,1,2,2,3,3-Pr. (A. Kötz u. G. Stalmann) 68, 163.

— 9 III —

C_9H_7ON Chinolon, über Nitro-Ch.e (H. Decker u. A. Stavrolopoulos) 68, 100; 8-Nitro-1-methyl-Ch. 100; 8-Nitro-1-Äthyl-Ch. 101; 8-Dinitro-2-Methyl-Ch. 102; 8,6-Trinitro-2-Methyl-Ch. 103.

Carbostyril, 8-Dibrom-C. (H. Decker u. A. Stavrolopoulos) 68, 102.

$C_9H_6N_2S_2$ Endothiomethylphenylthiobiazolin, über E. (M. Busch u. S. Schneider) 67, 246, 250.

$C_9H_{19}O_2N$ β-Diäthylaminopropionsäureester über β-D. (B. Flürscheim) 68, 345; Darstellung 347; Einwirk. von Jodpropionester auf D. 349; freie Säure 350; Kondensationsversuche mit D. u. Aldehyden 351; Einw. von Natrium auf D. 351.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_9N$ Chinaldin, Ch.-β-karbonsäurenitril (R. von Walther) 67, 507; β-Ch.-karbonsäure 508; Überführung der letzteren in Ch. 510.

— 10 III —

$C_{10}H_6O_4S$ Naphtalindisulfinsäure (J. Tröger u. W. Meine) 68, 339.

$C_{10}H_{16}O_2N_4$ Nitrotrimethyltriamidotoluol (A. Sommer) 67, 568.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{26}N_2$ Tetraäthyltrimethylendiamin, Darstellung von T. (B. Flürscheim) 68, 355; Quecksilberdoppelsalz des T.s 356.

— 11 III —

$C_{11}H_{11}O_2N_3$ Phenylhydrazoncyanessigester, zur Kenntnis des Ph.s u. seiner Homologen (H. Weissbach) **67**, 395; Darstell. des α- u. β-Ph.s 396; Versuch zur Darstell. der freien Säure 400; Versuch zur Darstell. des Anilids des Ph.s 401; Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die Krückebergschen Ester 401; desgl. Einwirk. von Acetylchlorid 402; Verseifung des acetylierten Esters zur entsprechenden Säure 404; Einw. von alkoholischem Ammoniak auf den acetylierten Ester 406.

Benzolazocyanessigester, Darstellung des B.s (γ- und δ-Modifikation) (H. Weissbach) **67**, 397; Versuch zur Darstell. der freien Säure 400.

$C_{11}H_{14}O_2S$ Allyl-α-m-Xylylsulfon, über A. (J. Tröger u. W. Hille) **68**, 309.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{12}N_2$ Benzidin, Darstell. von m-Dioxy-B. aus m-Azophenol (K. Elbs u. W. Kirsch) **67**, 270; Tetracetyl-m-dioxy-B. 271; Diazotierung des m-Dioxy-B.s 271; m-Dioxyamino-B. 272.

Hydrazobenzol, 1-Methyl-3,5-dinitro-4-methylamido-6-H. (A. Sommer) **67**, 537.

— 12 III —

$C_{12}H_9O_4N_3$ 2,4-Dinitrodiphenylamin, Darstellung von D. (F. Reitzenstein) **68**, 254; Methyl-Derivat 255.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ Azophenol, über m-A. (K. Elbs u. W. Kirsch) **67**, 265; Darstellung 266; Diacetyl-m-A. 267; Dibenzoyl-m-A. 267; Nitro-m-A. 268; Diacetylnitro-m-A. 268; m-Hydr-A. 270; Überführung des m-A. in Dioxybenzidin 270.

$C_{12}H_{13}O_2N_3$ Tolylhydrazoncyanessigester, Acetylprodukte des p-T. (H. Weissbach) **67**, 407; Verhalten des o-T.s zu Acetylchlorid 408; zu wäßriger Kalilauge in der Wärme 410.

— 12 IV —

$C_{12}H_7O_6N_4Cl$ p-Chlorphenyltrinitrophenylamin (R. von Walther) **67**, 469.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{11}N_3$ Benzhydrylazid, Versuche zur Darstellung von B. (A. Darapsky) **67**, 165.

$C_{13}H_{12}O_8$ Benzylidendimalonsäure, Einwirkung von Brom auf den Ester der Dinatrium-B. (A. Kötz u. G. Stalmann) **68**, 161.

$C_{13}H_{12}N_2$ Diphenylmethylenhydrazin, Reduktion von D. (A. Darapsky) **67**, 125.

$C_{13}H_{14}N_2$ Benzhydrylhydrazin, über B. u. symm. Di-B. (A. Darapsky) **67**, 112; Darstellung aus Diphenylmethylenhydrazin 125; Verhalten von B. gegen Quecksilberoxyd 130; Salze

des B.s 132 u. ff.; Nitroso-B. 136; Benzalnitroso-B. 164; o. Oxybenzalnitroso-B. 164; Diacetyl-B. 169; Dibenzoyl-B. 169; Überführung des B.s in Benzhydrylsemicarbazid 171; in Benzhydrylphenylthiosemicarbazid 171; in 1-Benzhydryl-3,5-Dimethylpyrazol 172; in 1-Benzhydryl-3-methyl-5-pyrazolon 172; in 1-Benzhydryl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon 174; in 1-Benzhydryl-3-methyl-4-p-tolylhydrazon-5-pyrazolon 175; Benzal-B. 176; Diphenylmethylen-B. 177; Acetyl- u. Nitroso-Derivat des letzteren 178; Reduktion des Diphenylmethylen-B. zu symm. Di-B. 179; symm. Di-B. 180.

— 13 III —

$C_{13}H_9NS$ Thioakridon, zur Kenntnis des Th.s (A. Edinger u. J. C. Ritsema) 68, 72; der Äthyläther des Th.s 76; o-Nitrobenzyläther des Th.s 78; p-Nitrobenzyläther des Th.s 80; Pikryläther des Th.s 81; Dinitrophenyläther des Th.s 83; Akridylthioakridol 85. Berichtigung zu dieser Abhandl. 68, 152.

$C_{13}H_9NSe$ Selenakridon, zur Kenntnis des S.s (A. Edinger u. J. C. Ritsema) 68, 72, 88; der Benzyläther des S.s 90; Verseifung des letzteren 91; Methyläther des S.s 93; ms. Pikryl-S. 94; Dinitrophenyläther des S.s 96. Berichtigung zu dieser Abhandl. 68, 152.

$C_{13}H_{11}O_4N_3$ 2,4-Dinitrophenyltoluidin, Darstellung von 2,4-D.n (F. Reitzenstein) 68, 256 ff.

$C_{13}H_{11}N_2Cl$ Benzenyl-p-chlorphenylamidin (R. von Walther) 67, 450; Salze des B.s 454; Dibenzoyl-B. 456; Diacetyl-B. 456; Einwirkung von Isatosäure auf d. B., Chinazolinderivat 457; Anthranilsäure u. B., Chinazolinderivat 459; Phenylharnstoffderivat des B. 461; Phenylthioharnstoffderivat 462; o-Tolyl- u. Allyl-Senfölderivat 463; Einwirkung von CS_2 auf B. 464; Versuch der Einwirkung von Cyansäure, Kohlensäureäther, Chlorkohlenoxyd u. Äthoxymethylenanilin auf B. 466 ff.; Einwirk. von Pikrylchlorid auf B. 468; Amidoxim des B.s 471.

$C_{13}H_{13}NS$ p-Thiotolylanilin, über p-Th. (A. Heiduschka) 68, 265; Salze des p Th. 265; Thiotolyl-Anilid-Derivate 267; p-Th. und Aldehyde 271; Diazotierung des Th.s u. sein Verhalten gegen Diazo- bezw. Isodiazokörper 274; Oxydation des Acetyl-p-Th. 276.

$C_{13}H_{15}O_2N_3$ Xylylhydrazoncyanessigester, Verhalten des m-X.s zu Acetylchlorid (H. Weissbach) 67, 408; Verhalten zu wäßriger Kalilauge in der Wärme 410.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{11}N_5$ Formazylcyanid, Darstellung des F.s (H. Weissbach) 67, 400; Überführung in die Karbonsäure 401.

$C_{14}H_{20}O_8$ Dikarbintetrakarbonsäureester, Darstell. des D.s (A. Kötz u. G. Stalmann) 68, 159; Anlagerung des Natriummalonesters an den D. 164.

— 14 III —

$C_{14}H_{10}N_2S_2$ Endothiodiphenylthiobiazolin, über E. (M. Busch, W. Kamphausen u. S. Schneider) 67, 216.

$C_{14}H_{11}ON_3$ Endoxydiphenyldihydrotriazol (M. Busch u. S. Schneider) 67, 263.

$C_{14}H_{11}OCl$ p-Chlordesoxybenzoïn (R. von Walther u. L. Hirschberg) 67, 379; Karbonsäureamid des p-Ch.s 384; Oxim der Karbonsäure des p-Ch.s 385; Phenylhydrazon der Karbonsäure 386; Ester 387.

$C_{14}H_{15}NS$ p-Thiotolyl-o-toluidin, über p-Th. (E. Meyer) 68, 279; Salze des p-Th.s 280; Säurederivate des p-Th.s 282; p-Th. und Aldehyde 287.

p-Thiotolyl-m-toluidin, über p-Th. (E. Meyer) 68, 289; Einw. von Oxalester auf p-Th. 291; Einw. von Carbanil auf p-Th. 292; Einwirk. von Phenylsenföl auf p-Th. 293.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{11}O_3Cl$ p-Chlordesoxybenzoïnkarbonsäure, Amid der p-Ch. (R. von Walther u. L. Hirschberg) 67, 384; Oxim 385; Phenylhydrazon 386; Äthyl- u. Methylester 387.

$C_{15}H_{12}N_2S_2$ Endothiophenyl-p-tolylthiobiazolin, über E. (E. Blume) 67, 257.

— 15 IV —

$C_{15}H_{10}ONCl$ p-Chlor-α-cyandesoxybenzoïn (R. von Walther u. L. Hirschberg) 67, 378; Phenylhydrazon des p-Ch.s 379; Oxim des p-Ch.s 381; Umlagerung des letzteren in γ-Phenyl-β-p-chlorphenylisoxazolon 382; Bromphenylhydrazon des p-Ch.s 383; Diphenylhydrazon des p-Ch.s 383; Imido-p-Ch. 388.

$C_{15}H_{13}N_2JS_2$ Diphenyljodthiobiazolinthiomethan (M. Busch, W. Kamphausen u. S. Schneider) 67, 222.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{15}N_2BrS_2$ Diphenylbromthiobiazolinthioäthan (A. Spitta) 67, 239.

$C_{16}H_{15}N_2JS_2$ Diphenyljodthiobiazolinthioäthan (A. Spitta) 67, 241.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{14}O_2$ Phenylcinnamenylakrylsäure, über die Konstitution des Dibromids der Ph. (A. Michael u. V. L. Leighton) 68, 521; Addition von Brom zu Ph. 525; zum Methylester der Ph. 527; Oxydation des bei 181° schmelzenden Dibromids der Ph. 528; Oxydation der isomeren Dibromide der Ph. 529; Einwirk. von Kali auf die isomeren Dibromide der Ph. u. deren Methylester 532.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{34}O_2$ Ölsäure, Beitrag zur Kenntnis von Isomerieverhältnissen der Öl- u. Elaïdinsäure (A. Albitzky) 67, 289; Umwandlung der Dioxystearinsäure (136,5°) in die Elaïdinsäure 290; Oxydation der Ö. 362.

Elaïdinsäure, Oxydation der Elaïdinsäure (A. Albitzky) 67, 358.

$C_{18}H_{36}O_4$ Dioxystearinsäure, Umwandlung der D.n in ihre Stereoisomere (A. Albitzky) 67, 294, 303; Darstell. einer D. der anderen stereoisomeren Reihe 305. S. a. Oxydation ungesättigter Säuren mit Caros Reagens (A. Albitzky) 67, 357.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{42}O_2$ Erukasäure, Beitrag zur Kenntnis der Isomerieverhältnisse der E. u. Brassidinsäure (A. Albitzky) 67, 289; Dibromid der Erukasäure 310; Dibromid der Brassidinsäure 312; Oxydation der Erukasäure 364; Oxydation der Brassidinsäure 365.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{20}N_2$ Bisdiphenylazimethylen (Diphenylketazin), Reduktion von B. zu symm. Dibenzhydrylhydrazin (A. Darapsky) 67, 180.

$C_{26}H_{24}N_2$ symm. Dibenzhydrylhydrazin (A. Darapsky) 67, 180; Verhalten beim Erhitzen 182; gegen Oxydationsmittel 183; salzsaures symm. D. 185; Nitroso-D. 186; Acetyl-D. 188; Benzoyl-D. 189; Dibenzoylbenzhydrylhydrazin aus symm. D. 189.

UNIV. OF MICH.
JAN 26 1904

Geschlossen am 21. Dezember 1903.

1903. No. 23 u. 24.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 68.

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1903.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 24 M.

Inhalt.

Seite

Eug. Bamberger und M. Czerkis: Über das Verhalten der drei Aminophenole gegen das Geroschesche Reagens 473

Eug. Bamberger und M. Czerkis: Oxydation von Meta- und Paranitrophenol mit Sulfomonopersäure 480

Eug. Bamberger und M. Czerkis: Oxydation des Phenols mit Sulfomonopersäure 486

Arthur Michael: Valenzhypothesen und der Verlauf chemischer Vorgänge 487

A. Michael und V. L. Leighton: Über die Konstitution des Phenylcinnamenylakrylsäuredibromids 521

J. Kondakow: Berichtigung 525

Berichtigungen 526

Register 527

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

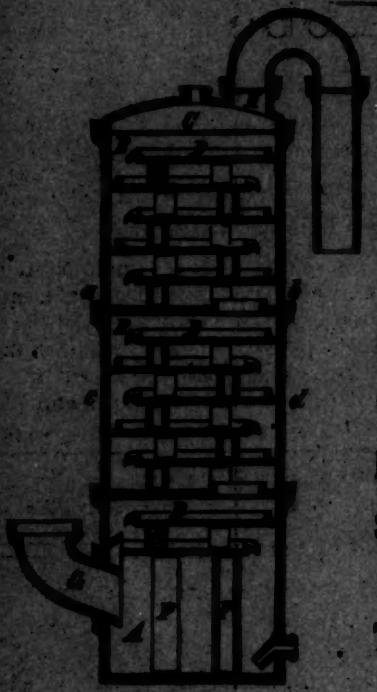
Adresse der Redaktion:

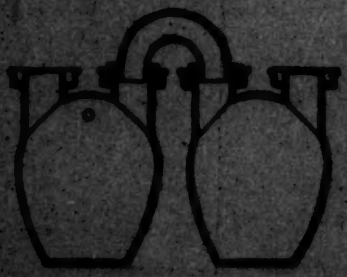
Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung

Zwickau i. Sachsen.





Auf mehr als 20 Ausstellungen primiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art

Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure

Chlorentwicklungsgefässe

Crystallisir- und Abdampfschalen

Kühne jeder Form und Grösse

Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten

Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt (gegen 5000 Stück geliefert)

Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren usw.

Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor mehr als 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortschreitenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

In meinem Verlag ging über:

THEORIE
der
optischen Instrumente
nach Abbe
von
Dr. S. Czapski,
o. ö. Professor der optischen Werkstätte von Carl Zeiss in Jena.

VIII, 368 Seiten mit 94 Abbildungen. 1893. geh. *M* 8.—

Sonderabdruck aus Winkelmanns Handbuch der Physik.

Der Inhalt des Werkes ist in seinen wesentlichen Grundlagen das geistige Eigentum Abbes; es ist die Darstellung seiner Untersuchungen und Anschauungen über das Wesen und die Wirkung der optischen Instrumente geschildert. Da Abbe bis heute selbst keine zusammenfassende Darstellung geschrieben hat, viel dieser Jahre gern zu diesem Buche gegriffen, der sich über dieses Thema orientieren will, und es mehr als es von der Kritik einstimmig als vortrefflich bezeichnet worden ist.

Buchhandlung GUSTAV FOCK, G. m. b. H.
Leipzig

bietet in sauberen antiquarischen Exemplaren an:

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Jahrg. 1—26 und Register 1868—1893. Gebunden! *M* 750.—

Wissenschaftliche Fehlerdrucke bestellt!

Journal für praktische Chemie. Komplette Serie mit d. Vorläufer Journal für techn. u. ökonomische Chemie. 18 Bde. u. Reg. Journal für praktische Chemie. 103 Bde. u. Reg., sowie Neues Jahrb. Bd. 1—40 m. Reg. zu Bd. 1—80. 1820—1893. *M* 1750.—

Heimanns Färberzeitung. Organ für Färberei, Druckerei, Bleicherei, Appretur etc. Jahrg. 1878—1893. Gebunden! *M* 200.—

Wissenschaftliche Fehlerdrucke bestellt!

The chemical News and Journal of physical science ed. by Crookes. Vols. 1—68. 1860—1893. *M* 700.—

Zeitschrift für analytische Chemie. Hrsg. von R. Fresenius. Bd. 1—32 mit Reg. für Bd. 1—30. 1862—1893. Gebunden! *M* 250.—

Zeitschrift, Illustr., für Bäcker-, Conditor- u. Zuckerwaaren-Industrie. Hrsg. von C. Scheibler. Bd. 1—6 nebst Reg. 1878—1893. *M* 120.—

Chemisches Centralblatt. Hrsg. von Arendt u. Rühl. Jahrg. 1—64. 1830—1893. 64 Jahrg. 3 Bde. Bd. 1. Gebunden! *M* 1275.—

Chemischer Handapparat.

Sammlung von ca. 4000 gebrauchten chemischen Abhandlungen, Dissertationen, Gelegenheitsschriften und Separata. *M* 2000.—

Besonders geeignete Sammlung mit vielen Jahrgängen complicirter Zeitschrift.

Anfragen werden prompt beantwortet, Bücherverzeichnisse und Bibliotheken gern angegeben.

Sämmtliche Chemie, Mineralogie, Technologie etc. gesucht und offerirt.

Stets kaufen wir

einzelne Bände, Bibliotheken und ganze Bestände von chemischen, physikalischen, technischen und pharmaceutischen Zeitschriften, Berichten d. deutschen chem. Gesellschaft, Annalen der Chemie etc.

Bibliotheks-Inventarisirungen durch Herrn Gehilfen besorgt.

Mit dieser Beilage von: **Ferd. Enke, Stuttgart.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.